



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D- /2021

THESE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTORAT EN SCIENCES
SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par

BENSALAH Farhate

**Contribution à la valorisation d'une boue
biologique dans l'épuration des eaux
chargées en colorants industriels**

Soutenue le **30/09/2021** devant le jury composé de :

Présidente:	DRIOUCH Aouatef	M.C.A.	UAB. Mostaganem
Examineur:	BENHAMMADI Samia	M.C.A.	U.S.T. Oran
Examineur:	MEROUANI Djillali Reda	Professeur	UAB. Mostaganem
Examineur:	SEGHIER Abdelkarim	M.C.A.	Univ. Relizane
Dir. de thèse:	IDDOU Abdelkader	Professeur	UAD. Adrar
Co-Dir. de thèse:	AZIZ Abdallah	Professeur	UAB. Mostaganem

Année 2020/2021

REMERCIEMENTS

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM), Faculté des Sciences et Technologies de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (Algérie). La caractérisation des matériaux a été effectuée au laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agro-ressources (LG2A) de l'Université Jules Verne Picardie d'Amiens (France).

Tout d'abord, je tiens à rendre compte de mon énorme reconnaissance à mon directeur de thèse Mr. IDDOU Abdelkader, Professeur à l'Université d'Adrar, pour le temps qu'il a disposé pour finaliser ce travail, je le remercie également pour ses conseils précieux ainsi que ses compétences pour la rédaction de cette thèse. Je ne saurais oublier la participation active de Mr. AGUEDAL Hakim, maître de conférences à l'université d'Adrar, à l'élaboration de cette thèse, et à son soutien qui m'a été très profitable.

Qu'il me soit permis de remercier vivement Mr. AZIZ Abdallah, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de codiriger ce travail, ainsi que pour ses critiques constructives.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Mme. DRIOUCH Aouatef, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'à l'ensemble des membres de jury, en particulier Mr. MEROUANI Djillali Reda, Professeur à l'Université de Mostaganem, Mr. SEGHIER Abdelkarim Maître de Conférences à l'Université de Relizane et Mme BENHAMMADI Samia Maître de Conférences à l'UST. Oran, d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance aux équipes du laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM), Faculté des Sciences et Technologies de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (Algérie), à leur tête le Professeur BENTOUHAMI Abdelhadi, et Mme. DAOUD Meryem. Et je ne peux oublier l'aide précieuse de Mr. BELAROUSSI Ali responsable du laboratoire pédagogique de chimie.

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire LG2A de l'Université Jules Verne Picardie d'Amiens (France) à leur têtes le Professeur NGUYEN VAN NHIEN Albert Directeur du laboratoire LG2A pour leur bon accueil surtout l'aide qui m'ont offert en me facilitant l'accès aux équipements de caractérisation.

Merci à toutes ma famille BENSALAH, et mes amis surtout mon cher ami Mr. BENSADDEK Salah surnommé Hichem ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années de labeur.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

A ma femme et mes enfants

Rahma, Marwa et Abderahmane

*Et leur grand-mère lala Wardia qui nous a
quitté. Que dieu l'accepte dans son vaste paradis*

SOMMAIRE

Remerciements	I
Dédicaces	II
Sommaire	III
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Introduction Générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Pollution et traitement des eaux	5
I.1. Pollution des eaux.....	5
I.2. Types de pollution	5
I.2.1. Pollution physique	5
I.2.2. Pollution chimique	6
I.2.3. Pollution biologique.....	7
I.4. Les eaux usées	7
I.5. Traitements des eaux	8
I.5.1. Coagulation	8
I.5.2. Bio-coagulants	8
I.5.3. L'électrocoagulation.....	8
I.6. Situation actuelle du secteur textile en Algérie	9
I.7. Généralités sur les colorants	10
I.7.1. Les colorants synthétiques	10
I.7.2. Les colorants textiles.....	10
I.8. Classification des colorants	11
I.8.1. Classification chimique des colorants.....	11
I.8.2. Classification tinctoriale	12
I.9. Domaine d'utilisation des colorants	14

I.10. Risques de propagation des colorants textiles sur l'environnement.....	15
I.10.1. Eutrophisation	16
I.10.2. Sous-oxygénation.....	16
I.10.3. Couleur, turbidité, odeur	16
I.10.4. Persistance.....	17
I.10.5. Bioaccumulation	17
I.11. Généralités sur les effluents textiles	18
I.12. Mode de traitement des effluents textiles	19
I.12.1. Méthodes physiques.....	19
I-12.2. Méthode physico-chimique	20
I.12.3. Méthodes biologiques	20
I.12.4. Méthodes chimiques	21
I.13. Les avantages et les inconvénients des différents méthodes de traitement	21
Références bibliographiques.....	23
Chapitre II : Adsorption et matériaux adsorbants	27
II. I. Théorie d'adsorption.....	27
II.2. Nature d'adsorption.....	27
II.2.1. Adsorption chimique	27
II.2.2. Adsorption physique.....	27
II.2.3. Description du phénomène d'adsorption	28
II.2.4. Matériaux adsorbants.....	29
II.2.5. Biosorption	30
II.3. Matériaux biosorbants	31
II.3.1. Algues et cellules bactériennes.....	31
II.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle	32
II.4. Paramètres influençant l'adsorption.....	32
II.4.1. Concentration initiale de l'adsorbat.....	32
II.4.2. Concentration de l'adsorbant.....	33

II.4.3. Structure de l'adsorbant (Granulométrie)	33
II.4.4. Le pH	33
II.4.5. Conditions d'oxydo-réduction	34
II.4.6. La force ionique.....	34
II.4.7. La température.....	34
II.4.8. Caractéristiques de la molécule	35
II.5. Isotherme d'adsorption.....	35
II.5.1. Classification des isothermes.....	35
II.5.2. Modèles isothermes d'adsorption	36
II.5.3. Capacité d'adsorption	37
II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	38
II.6.1. Le modèle de pseudo premier ordre	39
II.6.2. Le modèle de pseudo second ordre.....	39
II.6.3. Le modèle de diffusion intra particulaire	39
II.7. Mécanismes de biosorption.....	40
II.7.1. Absorption	40
II.7.2. Adsorption	40
II.7.3. Physisorption	41
II.7.4. Interactions électrostatiques : échange d'ions et forces de van der Waals.....	41
II.7.5. Chimio sorption	41
II.7.6. Complexation et coordination	41
II.7.7. Chélation.....	42
II.7.8. Micro-précipitation de surface.....	42
Références bibliographiques.....	43
Chapitre III : Matériels et Méthodes.....	49
III.1. Origine des biomatériaux	49
III.2. Préparation des biomatériaux.....	49
III.2.1. Séchage.....	49

III.2.2. Broyage	49
III.2.3. Tamisage	49
III.2.4. Modification des biomatériaux.....	50
III.3. Caractéristique des matériaux	50
III.3.1. Densité réelle.....	50
III.3.2. Densité apparente	50
III.3.3. Volume Poreux Total (VPT).....	51
III.3.4. Porosité.....	51
III.3.5. Gonflement.....	51
III.3.6. Caractérisation des boues non traitées et traitées	52
III.3.7. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	53
III.3.8. Thermogravimétrie (ATG).....	54
III.3.9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	56
III.3.10. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	57
III.3.11. Analyse BET	59
Références bibliographiques.....	62
Chapitre IV : Elimination du colorant Bleu Turquoise Bezaktiv VG	65
IV.1. Détermination de la longueur spécifique du colorant.....	65
IV.2. Etude d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG:.....	65
IV.2.1. Effet du pH de la solution :.....	65
IV.2.2. Effet de la concentration initiale	67
IV.2.3. Effet du rapport Solide/Solution :	68
IV.2.4. Effet de la température du milieu :.....	70
IV.2.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	72
IV.2.6. Aspects thermodynamiques :	75
VI.3. Plan d'expérience par la méthode de Taguchi.....	76
VI.3.1. La méthode de Taguchi.....	76
VI.3.2. Conception du plan d'expérience.....	76

VI.3.3. Résultats d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG	77
VI.3.4. Optimisation des paramètres d'adsorption :.....	78
VI.3.5. Analyse de variance ANOVA.....	80
VI.3.6. Evaluation des effets combinés des facteurs de contrôle.....	82
VI.3.7. Confirmation des résultats par la méthode de Taguchi.....	85
VI.3.8. Intervalle de confiance	86
Références bibliographiques.....	89
Chapitre V : Elimination du colorant Rouge Nylosane F3GL	91
V.1. Etude de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL	91
V.2. Effet des paramètres d'adsorption	91
V.2.1. Effet de la dose des matériaux.....	91
V.2.2. Effet de la concentration initiales sur le temps d'équilibre.....	92
V.2.3. Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL.....	94
V.2.4. Comparaison les capacités d'absorption avec différents adsorbants	99
V.2.5. Etude thermodynamique.....	99
Références bibliographiques.....	102
Conclusion Générale	105

LISTE DES FIGURES

Figure 01 : Structures des usines de textile en Algérie (modifié) [11].....	9
Figure 02 : Comportement du colorant direct via avis d'une fibre textile.	13
Figure 03 : Comportement du colorant mordant vis-à-vis d'une fibre textile.....	14
Figure 04 : Processus d'un mode d'ennoblissement textile [9].....	16
Figure 05 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.	17
Figure 06 : Description des différentes étapes du mécanisme d'adsorption.	29
Figure 07 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [49].	36
Figure 08 : Détermination du pH du Point de Charge Zéro des déchets d'amande brut et modifié.	54
Figure 09 : Courbe ATG des déchets d'amande bruts.	55
Figure 10 : Courbe ATG des déchets d'amande modifiés.	55
Figure 11 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de déchets d'amande brut et modifié.	56
Figure 12 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de la boue et ses différents traitements.	57
Figure 13 : Images de la microscopie électronique à balayage de la surface des déchets d'amande a - b : brut et c - d : vieilli.....	58
Figure 14 : Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermes d'adsorption/désorption des déchets d'amande brut et modifié.	60
Figure 15 : Isothermes d'adsorption/désorption de la boue traitée.	61
Figure 16 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM.	66
Figure 17 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.	67
Figure 18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.	68
Figure 19 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.....	69
Figure 20 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.....	69

Figure 21 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.	70
Figure 22 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.	71
Figure 23 : Effet des facteurs de contrôle sur l'adsorption de colorant Bleu Turquoise VG pour MB.	80
Figure 24 : Effet des facteurs de contrôle sur l'adsorption de colorant Bleu Turquoise VG pour MM.	80
Figure 25 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur la performance de MB.....	83
Figure 26 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur la performance de MM.....	84
Figure 27 : Représentation graphique des intervalles de confiance des valeurs prédites par la méthode de Taguchi.	87
Figure 28 : Effet de la dose de B et de BNHC sur l'élimination du colorant F3GL.....	92
Figure 29 : Cinétique d'élimination du colorant F3GL à différentes concentrations.....	93
Figure 30 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 25°C.	96
Figure 31 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 30°C.	96
Figure 32 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 40°C.	97
Figure 33 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 25°C.....	97
Figure 34 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 30°C.....	98
Figure 35 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 40°C.....	98

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par activité croissante [3].	11
Tableau 02 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [21], [22].	15
Tableau 03 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [16].	22
Tableau 04 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].	28
Tableau 05 : Propriétés physiques des déchets d'amande brut et modifié.	52
Tableau 06 : Analyse des boues brute et traitée.	53
Tableau 07 : Caractéristiques de la texture des déchets d'amande avant et après vieillissement.	60
Tableau 08 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB.	73
Tableau 09 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MM.	74
Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM.	75
Tableau 11 : Paramètre d'adsorption et leurs niveaux de contrôle.	77
Tableau 12 : Conception expérimental du tableau orthogonal L ₁₈ de Taguchi réalisé pour l'étude d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG.	78
Tableau 13 : Réponses pour les rapports signal/bruit pour MB.	79
Tableau 14 : Réponses pour les rapports signal/bruit pour MM.	79
Tableau 15 : Degré de contribution.	81
Tableau 16 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale pour MB.	85
Tableau 17 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale pour MM.	85
Tableau 18 : Comparaison entre les résultats expérimentaux avec les valeurs prévisionnelle de la méthode de Taguchi.	86

Tableau 19 : Résultats de calcul de l'intervalle de confiance des valeurs prédites par la méthode de Taguchi.....	87
Tableau 20 : Équations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL par les boues non modifiées et modifiées.....	95
Tableau 21 : Comparaison des données obtenues avec d'autres études.	99
Tableau 22: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL.....	100

Résumé

L'industrie textile représente un problème de pollution dans le monde entier en raison des rejets et/ou des déversements accidentels, dans les cours d'eau, d'eaux usées polluées. Cela a une influence majeure sur la qualité des ressources en eau. Parmi les origines des eaux usées, environ 17 à 20 % proviennent du processus de fabrication de textile qui sont reconnues très polluants. Ces effluents sont saturés en colorants et représentent un énorme défi environnemental pour les autorités sur le plan esthétique et toxicologique. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes dont un certain nombre ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites, comme étant fortement cancérigènes. Les techniques traditionnellement employées pour le traitement de ce type d'effluents s'avèrent relativement inefficaces en raison de leur nature réfractaire. Dans ce travail, nous avons exploité le pouvoir adsorbant que possèdent certains biomatériaux tels que les boues des stations d'épurations et les déchets d'amande pour l'élimination des colorants industriels.

Mots clés : Biomatériaux, colorants textiles, adsorption.

Abstract:

Textile industry represents a worldwide pollution problem due to the accidental discharge and/or dumping of polluted wastewater into the waterways. This has a major influence on the quality of water resources. The dyeing and finishing stages of textile manufacturing processes are known to generate a lot of organic waste. Approximately 17-20% of industrial water pollution comes from the dyeing and processing of textiles. These effluents are saturated with dyes and pose a huge environmental challenge to authorities in terms of aesthetics and toxicology. Among the synthetic dyes commonly used, several of them have been identified, as well as their precursors and metabolites, as highly carcinogenic. Studies have shown that several azo dyes are toxic and mutagenic, and the techniques traditionally employed for the treatment of such effluents are relatively ineffective due to the refractory nature of the dyes. With growing environmental awareness, there is a need for environmentally-friendly technology to remove this type of pollutant from the industrial wastewater. In this context the main objective of this work is inserted. We have exploited the adsorbent ability that possesses some biomaterials such as almond wastes and sludge of sewage treatment plants for the removal of industrial dyes widely used in textile tanning.

Keywords: Biomaterials, textile dyes, adsorption.

ملخص:

تمثل صناعة النسيج مشكلة تلوث في جميع أنحاء العالم بسبب التصريفات و/أو الانسكابات العرضية، في المجاري المائية، لمياه الصرف الصحي الملوثة. هذا له تأثير كبير على جودة الموارد المائية. من المعروف أن مراحل الصباغة والتفصيل في عمليات تصنيع المنسوجات تولد الكثير من النفايات العضوية. حوالي 17-20% من تلوث المياه الصناعية تأتي من صباغة المنسوجات ومعالجتها. هذه النفايات السائلة مشبعة بالأصبغ وتمثل تحديًا كبيرًا للسلطات من الناحية الجمالية والسمية. من بين الأصباغ الاصطناعية الشائعة الاستخدام، تم تحديد عدد منها، إلى جانب سلائفها والأيضية منها، على أنها شديدة السرطنة. أظهرت بعض الدراسات أن العديد من أصباغ الأزو سامة ومطفرة وأن التقنيات المستخدمة تقليديًا لمعالجة هذا النوع من النفايات السائلة أصبحت غير فعالة نسبيًا بسبب الطبيعة الحرارية للأصبغ. مع زيادة الوعي البيئي، هناك حاجة لتكنولوجيا صديقة للبيئة لإزالة هذا النوع من الملوثات من مياه الصرف الصناعي. في هذا السياق يقع الهدف الرئيسي لهذا العمل. لقد استغلنا قوة الامصاص التي تمتلكها بعض المواد الحيوية مثل نفايات قشور اللوز والحماة المستخرجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي، للتخلص من الأصباغ الصناعية المستخدمة على نطاق واسع في دباغة المنسوجات.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية ، أصباغ النسيج ، الامتزاز.

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En Algérie, la dépollution des eaux usées industrielles rejetées dans la nature est devenue aujourd'hui une préoccupation majeure. En effet, les rejets nocifs de plusieurs industries sont lourdement chargés en colorants, ce qui pose un véritable problème toxicologique affectant l'eau et l'environnement [1]. L'industrie des colorants est basée actuellement d'une manière générale sur la chimie. Les colorants sont largement consacrés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers et cartons, des cuirs et fourrures, des bois, et des matières plastiques. Chaque colorant est caractérisé par sa couleur et sa propriété de teindre les fibres, cette propriété, qui lui permet une forte affinité entre le colorant et la fibre, est la cause principale des difficultés majeures lors de leurs traitements. Jour après jour les industries textiles soulèvent un développement assez remarquable. En effet, la demande des colorants textiles se multiplie et conduit à l'accumulation des produits de teinture, ceci est considéré comme l'un des principaux problèmes de pollution qui se propage dans le monde. Les recherches menées recensent qu'environ 17 à 20% des eaux usées industriels proviennent de l'industrie textile [2]. En effet, les eaux des bains de teinture issue des colorants textiles affectent largement l'environnement, en raison de leur forte stabilité et de leur faible biodégradabilité [3]. De nombreux traitements ont été consacrés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés [4]. En revanche, les techniques de traitements traditionnels tels que les procédés biologiques restent limités, en raison de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [5]. Actuellement, le phénomène d'adsorption est devenu un outil efficace à la fois pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. En raison de son utilité, il est appliqué presque dans différents industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue largement à résoudre des problèmes de pollution des eaux colorés. Par ailleurs plusieurs matériaux sont utilisés dans l'adsorption comme les charbons actifs et les zéolithes. Récemment plusieurs auteurs rapportent des études pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants abondants tels que des matériaux naturels, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation [6], [7]. De nombreux matériaux font preuve d'une application dans le traitement des eaux comme la sciure de bois [8], les céréales [9], les épis de maïs modifié [10] pelures de fruits [11].

Dans la littérature plusieurs recherches démontrent l'efficacité du phénomène d'adsorption en utilisant ces matériaux, et des mécanismes mis en jeu sont explicités permettant ainsi de décrire ce phénomène [12].

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, et a pour objectif la mise en œuvre directe de l'intérêt pratique et indirecte de l'intérêt économique que possèdent les déchets agro-alimentaires comme matériaux applicables dans le domaine de la dépollution des eaux colorées par le procédé d'adsorption.

Cette thèse s'articule sur cinq chapitres :

Le premier chapitre est réservé à la description de la pollution des eaux et leurs différents traitements. Il englobe aussi une partie sur les colorants industriels et leur risques de propagation pouvant affecter l'environnement et enfin leur mode de traitement.

Le deuxième chapitre dresse un état de l'art sur les notions de base concernant le phénomène d'adsorption. En effet la recherche bibliographique a été orientée surtout vers les matériaux biosorbants afin de décrire leur potentiel biosorbant.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les procédures expérimentales relatives à la fois pour la préparation et la caractérisation des matériaux, et à l'évaluation du potentiel adsorbant des matériaux par l'effet de certains paramètres physico-chimique.

Le quatrième chapitre traite les résultats d'élimination du colorant Bleu Turquoise VG sur les déchets d'amande bruts et modifiés. Un plan d'expérience établi par la méthode de Taguchi a été conçu.

Le cinquième chapitre présente les résultats d'élimination du colorant Rouge Nylosane F3GL sur les boues de la station d'épuration des eaux usées d'une laiterie. Ces boues ont subi différents traitement chimique et physique afin d'améliorer leurs capacités d'adsorption.

En dernier, une conclusion fera la synthèse de cette étude en rassemblant les résultats les plus pertinents, avec quelques perspectives et recommandations.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, and R. Hashim, “Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, pp. 357–365, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.087.
- [2] K. G. Pavithra, P. S. Kumar, V. Jaikumar, and P. S. Rajan, “Removal of colorants from wastewater : A review on sources and treatment strategies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 75, pp. 1–19, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.02.011.
- [3] S. Kacha, M. S. Ouali, and S. Elmaleh, “Élimination des colorants des eaux résiduaires de l’industrie textile par la bentonite et des sels d’aluminium,” *Rev. des Sci. l’eau J. Water Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 233–248, 1997.
- [4] M. Abdallah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, and H. Rammal, “Étude de l’adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l’eucalyptus selon la taille des particules,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 4036–4048, 2016.
- [5] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, and A. Assabbane, “Étude de l’adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 397–406, 2015.
- [6] S. Nouacer, “Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau,” *Thèse Dr. Univ. d’Annaba*, p. 132, 2015.
- [7] Z. Aksu, “Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review,” *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 997–1026, 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2004.04.008.
- [8] V. C. Taty-costodes, H. Fauduet, C. Porte, and A. Delacroix, “Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*,” *J. Hazard. Mater.*, vol. B105, pp. 121–142, 2003, doi: 10.1016/j.jhazmat.2003.07.009.
- [9] K. S. Low, C. K. Lee, and S. C. Liew, “Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain,” *Process Biochem.*, vol. 36, no. 1, pp. 59–64, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00177-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00177-1).

- [10] T. Vaughan, C. W. Seo, and W. E. Marshall, "Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs," *Bioresour. Technol.*, vol. 78, pp. 133–139, 2001.
- [11] S. Schiewer and S. B. Patil, "Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, pp. 8–17, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.076.
- [12] A. B. Albadarin, C. Mangwandi, G. M. Walker, S. J. Allen, M. N. M. Ahmad, and M. Khraisheh, "Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits / tea-waste biomaterials," *J. Environ. Manage.*, vol. 114, pp. 190–201, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.09.017.

Chapitre I :

Pollution et

traitement des eaux

CHAPITRE I : POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX

I.1. Pollution des eaux

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme dans la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes notamment chimique, bactériologiques, thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou de surface.

L'industrialisation ainsi que l'accroissement et la concentration des populations génère une pollution inégalée des cours d'eau à partir du XVIII^e siècle. Les transports par terre et par mer, des arts mécaniques, miniers, métallurgiques et textiles sont l'initiatrice de cette révolution complète. Les agglomérations humaines ont alors une influence très marquée sur l'état d'insalubrité des cours d'eau, principalement dans les districts houillers. L'autre cause est l'accroissement de la consommation d'eau pour les usages économiques et industriels [1].

I.2. Types de pollution

Il existe trois grandes classes en général qui caractérisent la pollution [2] :

I.2.1. Pollution physique

Résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

Pollution solide : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement issue des décharges de déchets.

Pollution thermique : la chaleur est une source de pollution de l'eau. Ce type de pollution peut être déclenché naturellement comme des sources d'eaux chaudes et des étangs peu profond ou par l'homme comme des déversements d'eaux des circuits de refroidissement des centrales électriques ou d'autres équipements industriels.

Lorsque la température de l'eau augmente, le nombre de particules d'oxygènes dissoutes diminue. En effet, tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

Pollution radioactive : cette pollution provient des rejets et déversements des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires, des hôpitaux, des mines d'uranium les usines de traitement de déchets radioactifs [3]. Ces polluants peuvent aussi venir d'isotopes naturels comme le radon. Les polluants radioactifs sont très dangereux et peuvent prendre des milliers d'années avant de ne plus être dangereux pour l'environnement.

1.2.2. Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques.

Les substances nutritives des plantes comme le phosphate et le nitrate couleront dans l'eau par les déchets, l'écoulement, l'engrais et le bétail. Le phosphate et le nitrate sont aussi trouvés dans les déchets industriels. Ces éléments, avec leurs différentes formes, quand se retrouvent en excès dans le milieu aquatique les algues commencent à se développer, l'eau peut devenir verte, embrouillée, gluante et avoir une odeur désagréable, conduisant à une eutrophisation qui est un processus naturel, qui se produit durant les milliers d'années suivants. L'eutrophication permet aux lacs de devenir plus riche en substances nutritives sans non plus avoir de pollution nutritive, cela peut prendre jusqu'à 10 000 ans, mais la pollution peut déclencher le processus de 100 à 1000 fois plus rapidement [4].

Des produits toxiques et dangereux sont la plupart du temps des matériaux fait par l'homme qui ne sont pas utilisés ou disposés correctement. Les sources de pollution chimique incluent les déversements industriels riches en métaux lourds et les fuites de pétroles. Les sources de pollution chimique non-précise incluent les écoulements provenant des routes pavées et des pesticides. Beaucoup de gens pensent que la pollution est due en partie par les industries. Mais l'utilisation domestique de produits chimiques peut contribuer à la pollution chimique comme des nettoyeurs ménagers, des teintures, de la peinture et des solvants sont aussi toxique lorsqu'ils sont envoyés dans les drains ou dans la toilette.

On pourrait ajouter la pollution provenant des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels y compris les médicaments, les lotions et les savons qui sont retrouvés de plus en plus dans les lacs et rivières [2].

1.2.3. Pollution biologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées domestiques. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine. Les décharges sont aussi un site privilégié de développement de microbes qui, entraînés par les eaux pluviales, se retrouvent ensuite dans les milieux naturels. Les animaux d'élevage quant à eux hébergent une quantité importante de bactéries, de virus et de parasites qu'ils évacuent avec leurs excréments. Ces microbes sont ensuite emportés par les eaux de pluie, depuis les rivières jusque dans le lagon. Les fermes aquacoles déversent avec leurs eaux usées un bon nombre de microbes qui se développent dans les bassins d'élevage [5].

I.4. Les eaux usées

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac,...) [6].

Suivant l'origine des substances polluantes, on peut classer ces eaux usées en 3 catégories :

- Les eaux usées domestiques : comme leur nom l'indique, elles résultent des activités humaines (les excréments humains, les eaux ménagères, etc...). Ces eaux sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore.
- Les eaux usées industrielles : Elles proviennent essentiellement des usines et des installations industrielles ; ces eaux peuvent contenir des éléments traces métalliques (As, Pb, Cr, etc ...), des solvants, des colorants, etc...
- Les eaux usées agricoles : Elles proviennent du lessivage des terres cultivées et traitées avec des engrais et des pesticides, l'utilisation extensive de ces produits sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux [7].

I.5. Traitements des eaux

I.5.1. Coagulation

La coagulation synthétique est une procédure régulière (et parmi les plus connues) utilisée pour le traitement des eaux usées de teinture. Simple à utiliser et capable de traiter de grandes concentrations initiales, il s'avère moins coûteux. Les coagulants sont classés en fonction de leurs caractéristiques et ce sont, les coagulants inorganiques et les coagulants organiques. Le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique, l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium font partie des coagulants inorganiques. La neutralisation de la charge négative est assurée par le cation et le cation trivalent est considéré comme ayant une plus grande capacité par rapport au cation divalent. Les floes produits lors de l'utilisation de polluants inorganiques se révèlent plus petits et légers et leur décantation est plus longue. Les sels se dissocient en ions dès qu'ils sont ajoutés aux eaux usées et les espèces cationiques qui en résultent se trouvent sous des formes hydratées. Les maladies humaines comme la maladie d'Alzheimer et le cancer sont les inconvénients de l'utilisation de produits chimiques comme coagulants [8].

I.5.2. Bio-coagulants

Les coagulants alternatifs autres que les produits chimiques s'avèrent être écologiques et conviennent pratiquement au traitement des eaux usées. Dans certaines recherches sur les tanins, une nouvelle source de coagulants est utilisée. Il s'agit de composés polyphénoliques végétaux solubles dans l'eau, dont le poids moléculaire varie de 500 à 1000 daltons. *Schinopsis balansae*, *Castanea sativa* ou *Acacia meamsii* sont riches en tanin. Ils sont moins chers que d'autres coagulants et faciles à manipuler [9].

I.5.3. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation s'est avérée être une technique alternative à la coagulation chimique qui utilise un traitement électrochimique. Le coagulant est produit par l'oxydation électrolytique de l'anode. L'électrocoagulation présente des avantages tels qu'un faible coût, un minimum de boues et un rendement élevé, ainsi que la non-génération de polluants secondaires pendant le processus. Le processus est décrit par une faible production de boues, une simple séparation des flocons, une quantité moindre de solides dissous totaux (TDS) et la pollution secondaire est évitée grâce aux coagulants ajoutés de l'extérieur. La durée de vie de l'électrode et son coût d'exploitation dépendent principalement du courant électrique. Elle utilise comme anode du fer ou de l'aluminium qui libère du Fe^{2+} ou de Al^{3+} dans la solution par dissolution anodique.

Les hydroxydes formés réagissent avec les polluants présents dans l'eau par deux mécanismes, à savoir la complexation de surface ou l'attraction électrostatique. Dans la complexation de surface, le polluant se lie à l'ion hydrique par des mécanismes d'adsorption et de précipitation en agissant comme un ligand. Dans un travail de recherche, une maille de fer et une plaque de fer ronde ont été immergées dans 0,01 mol/l de H₂SO₄ pendant 24 heures et un colorant noir 5 réactif synthétisé a été dégradé à partir de la solution. De nombreuses études mettent en évidence l'efficacité de l'électrocoagulation pour éliminer la couleur des effluents de colorants et elle dépend également de paramètres tels que le pH, la concentration de colorant, la densité de courant et la conception du réacteur [10].

Depuis l'antiquité, l'homme ne cesse d'employer les colorants dans sa vie, anciennement il a utilisé des pigments d'origine minérale (terres colorées), ensuite il a développé la technique de tissage en utilisant des fibres d'origine végétale et animale.

I.6. Situation actuelle du secteur textile en Algérie

L'industrie textile a été largement développée en Algérie et occupe une portion importante dans l'économie de notre pays. En effet le secteur textile en Algérie est anciennement connu, avec la création de la première société nommée SONAC en 1966. Dans les années 70, le secteur marquait une production assez significative couvrant environ 73,5% du marché local. Parmi les objectifs du plan de relance du textile mis en place par le gouvernement en 2010 est de réanimer la production textile algérienne en investit des budgets supplémentaires pour développer ce secteur [11].



Figure 01 : Structures des usines de textile en Algérie (modifié) [11].

I.7. Généralités sur les colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support. Les colorants furent, depuis longtemps, extraits du milieu naturel : plantes et animaux [12]. L'évolution de l'industrie des colorants a été largement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. En effet, la production mondiale des colorants est estimée d'environ 700000 tonne/an [3].

I.7.1. Les colorants synthétiques

Depuis le XIXe siècle, les recherches sont largement appuyées sur la fabrication de très nombreuses familles des colorants de synthèse. En effet, en 1856 l'industrie des colorants synthétiques marque sa naissance par William Henry Perkin qui a fait l'objet d'une découverte par hasard, en essayant de soigner une malaria il a pu synthétiser la première matière colorante synthétique ; la mauvéine. Ensuite, en 1860 des chercheurs de grande Bretagne ont découvrent les premiers colorants dites « azoïques ». Dernièrement, c'est l'industrie allemande **BASF (Badische Anilin und Soda Fabrick)** qui a dominé la plus grande portion de fabrication des colorants [3].

I.7.2. Les colorants textiles

L'industrie des colorants est basée actuellement d'une manière générale sur la chimie. Les colorants sont largement consacrés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers et cartons, des cuirs et fourrures, des bois, et des matières plastiques...etc. Chaque colorant est caractérisé par sa couleur et sa propriété de teindre les fibres, cette propriété qui lui permet une forte affinité entre le colorant et la fibre est la cause principale des difficultés majeures lors des traitements. En effet, dans le but de prolonger la durabilité des produits textiles et selon le mode d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent assurer un certain nombre de critères : stabilité photo lytique de la couleur, résistivité à l'abrasion, résistance à l'oxydation chimique (contact avec les détergents) et à l'altération microbienne. Les colorants qui possèdent un fort caractère acide ou basique offrent une affinité plus importante entre le colorant et la fibre. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques élargirent leur persistance dans l'environnement et les rendent compliqué à la biodégradation [4].

La particularité de matières colorantes est la capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 780 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, provient de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la matière colorante étant le chromogène. En effet l'intensité de la couleur dépend selon la capacité du groupe chromophore à céder un électron.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent améliorer et renforcer les effets de groupements chromophores dans le sens de coloration : ce sont les groupes auxochromes.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants se composent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc).

Tableau 01 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par activité croissante [3].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	

I.8. Classification des colorants

La classification la plus couramment rencontrée dans les industries de textiles, est basée sur les constitutions chimiques des colorants synthétiques ainsi que la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [13]. Par conséquent une autre classification est basée aussi sur leur mode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [6].

I.8.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique réside sur la nature du groupe chromophore qui le compose [14].

Colorants azoïques

Les colorants « azoïques » tirent leur appellation du groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette classe de colorant est largement développée puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale des colorants [15]. Ces colorants sont engagés dans plusieurs domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [14]. Notamment l'industrie textile occupe la partie majeure du marché de ces colorants [16].

Colorants anthraquinoniques

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Les colorants anthraquinoniques occupent la deuxième classe de point de vue commercial juste après les colorants azoïques. Dotés par un noyau quinonique elles peuvent fixer des groupes hydroxyles ou amino.

Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes dérivent principalement de l'indigo, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ il est consacré généralement pour la coloration de la majorité des jeans.

1.8.2. Classification tinctoriale

Outre le classement chimique qui présente un intérêt pour le fabricant de matière colorante, le classement par domaines d'application est préférable pour le teinturier. On trouve différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

Les colorants acides ou anioniques

Favorisés par leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ces colorants sont très solubles dans l'eau. Ils sont ainsi qualifiés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est prouvée par de fortes liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

Les colorants basiques ou cationiques

La plupart des colorants basiques ou cationiques : sont des sels d'amines organiques, ce qui leur attribue une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres démontrent leur affinité colorant - fibre. Leurs nuances vives ainsi que leur résistance ont été obtenues grâce à l'apparition des fibres acryliques.

Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imbibé d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres ont subi une modification de traitement avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation provoque le développement immédiat du colorant azoïque.

Les colorants de cuve

L'efficacité des colorants de cuve insolubles dans l'eau destinées à teinter les fibres n'est évident qu'après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés renommé pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont ainsi utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

Les colorants réactifs

Les colorants réactifs tirent leur appellation suite à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Par leur solubilité dans l'eau, ils sont introduits facilement dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

Les colorants directs

Le phénomène particulier des colorants directs est leur capacité de former des charges positives ou négatives qui sont attirées électrostatiquement par les charges des fibres (Figure 02). Ils se caractérisent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule .

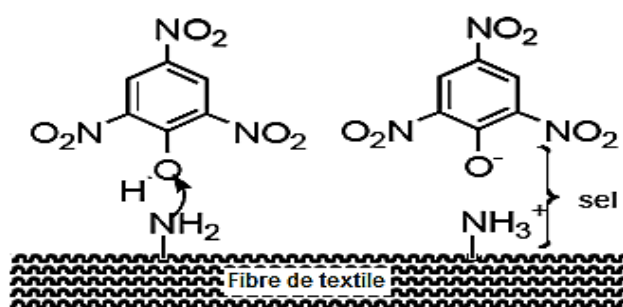


Figure 02 : Comportement du colorant direct via avis d'une fibre textile.

Les colorants à mordants

Les colorants à mordants comportent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure 03).

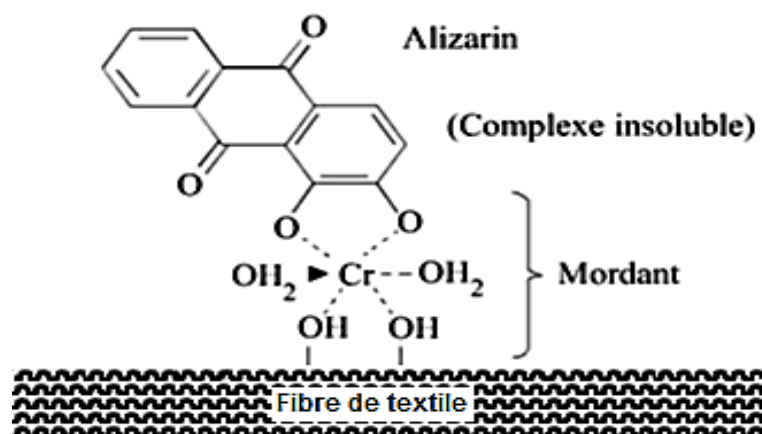


Figure 03 : Comportement du colorant mordant vis-à-vis d'une fibre textile

Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont faiblement solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Par ailleurs Ils sont capables, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser et se fixer dans les fibres synthétiques.

I.9. Domaine d'utilisation des colorants

Pour démontrer l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans la plupart ont été soumis à une opération de coloration [18]. Par conséquent les grands domaines d'application des colorants sont les :

- Textiles : 60 %
- Papiers : 10 %
- Matières plastiques : 10 %
- Cuirs et fourrures : 3 %

I.10. Risques de propagation des colorants textiles sur l'environnement

Les colorants synthétiques sont adoptés dans de nombreux domaines industriels tels que les teintures des fibres textiles, coloration des cuirs, impression des papiers et dans les industries alimentaires et cosmétiques [19], [20].

Par ailleurs, ils engendrent des nuisances difficiles à contrôler et à maîtriser. En effet, à travers les différentes étapes du processus de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par rompre d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer et se persistent dans les rejets (Tableau 02).

Tableau 02 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [21], [22].

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

En effet, la plupart des rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. Les eaux colorées ainsi provenant des bains de teinture et des rejets d'usines s'avère difficile à les éliminées par les méthodes de traitement classique.

Par ailleurs la dépollution par le processus de biodégradation n'assure pas une élimination satisfaisante des colorants textiles. La particularité de ces traitements réside sur la consommation des quantités énormes d'eau (200 L.kg⁻¹ en moyenne). La majorité de ces effluents est représentée par l'ennoblissement qui inclue les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui engendrent aux fibres textiles des propriétés particulières (Figure 04) [23].

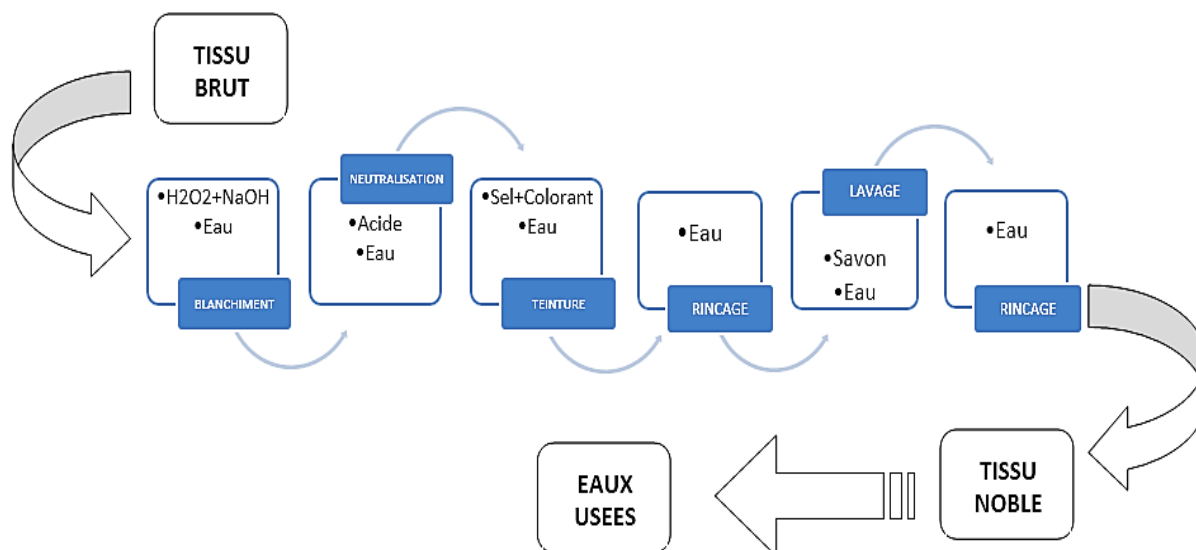


Figure 04 : Processus d'un mode d'ennoblissement textile [9].

1.10.1. Eutrophisation

Les colorants engendrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel à travers de la mise en œuvre des microorganismes. Par suite d'accumulation en excès de ces ions minéraux, ils deviennent toxiques pour la vie piscicole et agit négativement sur la production d'eau potable. En effet leur consommation par les plantes aquatiques intensifie leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par prohibition de la photosynthèse dans les profondeurs d'eaux douces et stagnantes [24].

1.10.2. Sous-oxygénation

Les charges importantes de matière organique ainsi acheminées au milieu à travers des rejets ponctuels, influent sur les processus naturels de régulation et n'arrivent plus à compenser la consommation bactérienne d'oxygène. En effet, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes est largement suffisante pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [24].

1.10.3. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau engendre l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs nocives et colorations perturbés. Willmott et al. (1998) [25], estiment qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g.L⁻¹. En conséquent, les matières colorants ont la capacité d'interaction avec la transmission de la lumière dans l'eau, freinant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.10.4. Persistence

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui persistent face à la dégradation biologique naturelle. Cette particularité est due principalement à leur structure chimique complexe et réactivité chimique.

1.10.5. Bioaccumulation

Lorsqu'un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour gêner la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, on dit que cette substance s'accumule. Les espèces qui sont classés à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposés à des fortes teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (Figure 05).

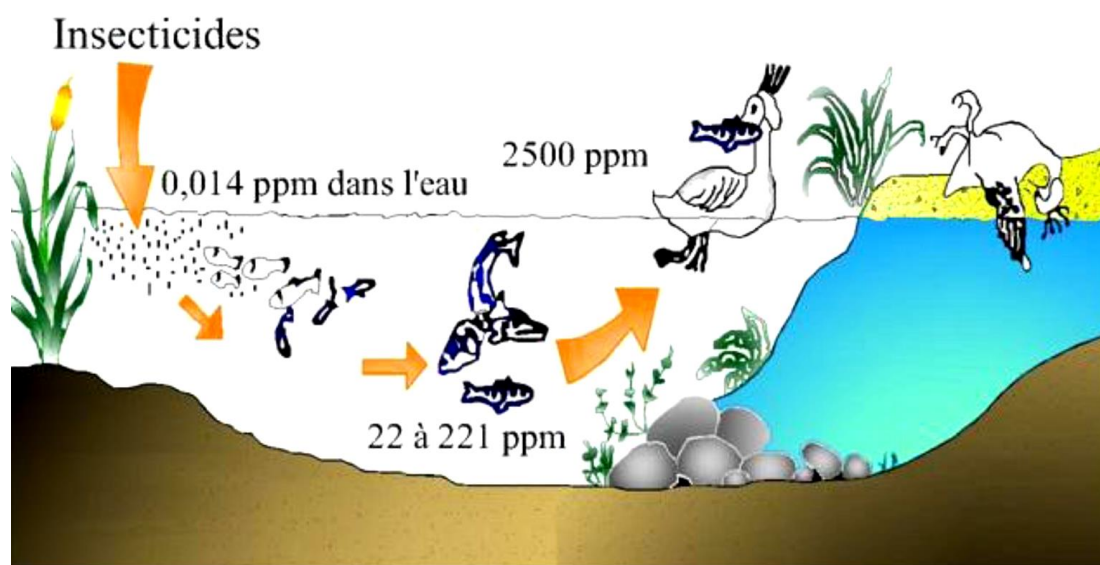


Figure 05 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

I.11. Généralités sur les effluents textiles

Le terme colorant fait référence à la substance capable de transmettre sa couleur au substrat. Les colorants sont utilisés dans les industries comme les vêtements, les peintures, les plastiques, les photographies, les imprimés et la céramique. Ils sont utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres ingrédients, qui confèrent ou modifient la couleur du produit. En raison de l'absorption ou de la réflexion de la lumière visible, la perception visuelle de la couleur se produit. Les colorants sont principalement utilisés pour rendre le produit attrayant et dans les aliments pour le rendre appétissant. En donnant des colorants, l'image, l'humeur ainsi que l'impression créent une sensation pour les êtres humains. Le monde dans lequel nous vivons est plein de couleurs et l'utilisation des couleurs par nous complète l'environnement. Elles sont divisées en deux catégories, à savoir les colorants et les pigments. Le mécanisme de coloration des couleurs, les informations chimiques ne sont pas aussi importantes pour les teintures naturelles que celles obtenues à partir des plantes dans l'Antiquité. Les colorants naturels sont des substances chargées négativement ou positivement et l'anion donne généralement la partie colorante de la molécule. Un bon colorant doit avoir une couleur appropriée et attrayante (le colorant a une couleur parce qu'il absorbe la lumière du spectre UV, a un chromophore et un système conjugué, présente une résonance des électrons, contient des auxochromes), la propriété de se lier au substrat, est soluble dans l'eau, a une affinité avec le substrat [26]. Les colorants, à savoir les colorants acides, basiques, dispersés, réactifs, azoïques, anthraquinoniques et diazoïques, sont classés en fonction de leur structure chromophore. Les propriétés, les couleurs et les utilisations d'un colorant sont également déterminées à l'aide des structures chimiques d'un colorant. Les colorants sont généralement dissous dans une solution aqueuse pour améliorer la solidité du colorant sur le substrat. Au début, les sources de matières colorantes provenaient de plantes et d'insectes, mais récemment, des colorants ont été synthétisés. Le colorant est un composé coloré qui absorbe la lumière de la région visible du spectre électromagnétique. L'ETAD (Association écologique et toxicologique des colorants et pigments organiques) définit le colorant comme "des substances organiques intensément colorées ou fluorescentes uniquement, qui confèrent une couleur à un substrat par absorption sélective de la lumière". Ils sont solubles et passent par un processus d'application qui, au moins temporairement, détruit toute structure cristalline par absorption, mise en solution et rétention mécanique ou par absorption ionique ou covalente liaisons chimiques".

Les colorants sont classés en fonction de leur structure et de leurs applications. Il s'agit de colorants naturels, synthétiques, alimentaires et utilisés dans les industries du cuir, du laser, du papier, etc. Dans le monde moderne, la pollution de l'environnement est le problème majeur. Les industries telles que les teintureries, les usines de pâte à papier, les distilleries, les tanneries et le textile produisent des eaux usées très colorées qui contiennent des colorants [12].

I.12. Mode de traitement des effluents textiles

Le traitement des effluents textiles, caractérisés par leur composition hétérogène, fait l'objet d'une chaîne de traitement qui assure l'élimination de la plupart des polluants par différentes étapes. Une première étape qui s'avère primordiale permettant ainsi de soustraire les polluants insolubles : autrement dit prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage...)

Une deuxième étape qui intervient dans la dépollution des effluents textiles se divise généralement en trois modes de traitements [27] :

1. Traitement physique
2. Traitement biologique
3. Traitement chimique

I.12.1. Méthodes physiques

La filtration sur membrane

La filtration sur membrane ainsi pilotée par une pression hydraulique se déroule en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Tous d'abord l'effluent est acheminé vers une membrane semi-perméable permettant un raffinage des contaminants de grosse taille pour obtenir un perméat purifié et un concentré, chargés lourdement par des impuretés organiques [28]. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse ce sont les plus reconnues à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [29] par conséquent l'osmose inverse reste la plus répandue [30].

La nanofiltration est appliquée largement dans le traitement des bains de teinture des colorants réactifs en bloquant les molécules tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve à travers une « membrane écran » [31]. Par ailleurs l'ultrafiltration s'intéresse surtout à la réduction de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) et certains solides en suspension [29]. En effet, les membranes font l'objet de plusieurs recherches afin de minimiser leur coût qui nécessitent des investissements importants [31].

Adsorption (sur charbon actif)

Le phénomène d'adsorption consiste à transférer le polluant de sa phase liquide vers une phase solide. Malgré l'efficacité du charbon actif vis-à-vis d'éliminer certains colorants tels que les colorants cationiques, colorant a mordant, colorants de cuve et réactifs, il reste inefficace pour d'autres types de polluants [32].

I.12.2. Méthode physico-chimiqueCoagulation – floculation

La coagulation - floculation consiste à neutraliser les charges portées par les colloïdes à l'aide d'un coagulant de charge opposée, et un flocculant qui facilite leur agglomération. En effet, les produits mis en jeu présentent des caractéristiques très différentes. Le coagulant apporte des charges destinées à déstabiliser la suspension colloïdale, tandis que le flocculant rassemble les particules en amas dites « floccs » plus importants et facilite, par la suite, leur séparation par décantation [33].

Les coagulants inorganiques tels que l'alun montrent des résultats plus performants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont contrairement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [34].

I.12.3. Méthodes biologiques

Les polluants organiques persistent fréquemment dans les eaux ainsi que dans les sols. En effet, l'épuration biologique des eaux, consiste à la décomposition de ces polluants organiques dans l'eau par des microorganismes.

Ces procédés biologiques se témoignent selon deux façons : traitements en aérobie, dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en présence de l'oxygène, et traitement en anaérobie qui se déroule en absence de l'oxygène [35].

Les traitements aérobies

Le procédé mise en œuvre dans ce traitement consiste à la décomposition des polluants par des bactéries aérobies et certains microorganismes. Après épuration, dans un décanteur, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation, une partie est recyclée tandis que le surnageant est expulsé après l'opération de centrifugation.

Ce mode de traitement, ainsi élaboré pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, s'avère efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Par conséquent, des colorants

tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [36], [37].

Les traitements anaérobies

Ce type de traitement se réalise en l'absence d'oxygène et forment du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé reconnu largement pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques.

La dégradation des molécules initiales engendre souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui se déposent dans les sédiments aquifères et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont considérés inefficaces pour la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Certains auteurs estiment que la réduction de la coloration par les procédés biologiques est seulement 10-20 % [38].

1.12.4. Méthodes chimiques

Généralement les techniques d'oxydation chimiques sont destinées au traitement des polluants organiques faiblement concentrés, au préalable des procédés biologiques.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore (Cl). Le peroxyde d'hydrogène qui est un fort oxydant est consulté pour le traitement des polluants organiques et inorganiques. Contrairement, l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène semble impuissante aux colorants à fortes concentrations [39].

1.13. Les avantages et les inconvénients des différents méthodes de traitement

Notant que les différentes méthodes physiques, chimiques et physicochimiques mis en œuvre pour la dépollution sont très actives, elles présentent des inconvénients d'être très coûteuses et moins efficaces. Par ailleurs, plusieurs auteurs supposent que ces méthodes sont performantes pour certaines molécules colorantes et impuissant pour d'autres et peuvent formées parfois des molécules plus toxiques que les molécules initiales [28], [38].

En conclusion les principes de fonctionnement des procédés physiques et chimiques de dépollution des rejets de colorants, sont récapitulés dans le Tableau 03 qui démontre les types de traitement et leurs principaux avantages et inconvénients.

Tableau 03 : Comparaison de technologies physiques et chimiques, de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques [16].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation – floculation	Alun :	Équipement simple	Formation de boues
	Al(OH) ₃	Décoloration relativement rapide	Adjonction obligatoire de produits chimiques
	Ca(OH) ₂	Réduction significative de la DCO	Fonctionnement onéreux
	FeCl ₃		Coagulants non réutilisables
	Polyélectrolytes		Réduction spécifique de la couleur
			Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse	Utilisation simple et rapide	Investissement important
	Nanofiltration	Pas d'addition de produits chimiques	Sélectif
	Microfiltration	Réduction de la couleur	Encrassement rapide des membranes par colmatage
	Ultrafiltration	Traitement de grands volumes	Pré et post-traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé Silice	Réduction efficace de la couleur	Investissements et coûts de fonctionnement élevés
		Technologie simple	Lent et limité en volume
		Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible)
			Sélectif
			Formation de boues
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes	Investissements et coûts de fonctionnement élevés
		Diminution nette de la coloration	Efficacité limitée pour certains colorants
		Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles	Sous-produits d'oxydation inconnus
		Opération simple	Coûts élevés
		Oxydant puissant	Sous-produits d'oxydation inconnus
		Décoloration rapide et efficace	Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérigènes)
Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulfite de sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques (toxiques) Dégradation incomplète

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. S. U. Rehman, I. Kim, and J. I. Han, “Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 3, pp. 1314–1322, 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.06.078.
- [2] B. Benkaddour, “Contribution à l’étude de la contamination des eaux et des sédiments de l’Oued Chélif (Algérie),” *Thèse Dr. en Génie des Procédés, Univ. Perpignan Via Domitia, Univ. Most.*, p. 193, 2018.
- [3] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, p. 209, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>.
- [4] N. Barka, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,” *Thèse Dr. en Sci. en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Univ. Ibn Zohr Agadir*, p. 177, 2008.
- [5] U. Pagga and D. Brown, “The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests,” *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4).
- [6] E. Errais, “Réactivité de surface d’argiles naturelles Etude de l’adsorption de colorants anioniques,” *Thèse Dr. en Géochimie l’Environnement. Univ. Strasbg.*, p. 210, 2011.
- [7] E. Guivarch, “Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée ‘Electro-Fenton’ : application à la minéralisation des colorants synthétiques,” *Thèse Dr. en Chim. Univ. Marne-la-Vallée.*, p. 232, 2004.
- [8] A. Moutaouakkil, Y. Zeroual, F. Zohra Dzayri, M. Talbi, K. Lee, and M. Blaghen, “Purification and partial characterization of azoreductase from *Enterobacter agglomerans*,” *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 413, no. 1, pp. 139–146, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(03\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(03)00096-1).
- [9] O. J. Hao, H. Kim, and P. C. Chiang, “Decolorization of wastewater,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 449–505, 2000, doi:

- 10.1080/10643380091184237.
- [10] R.-F. Chen, L. Wu, H.-T. Zhong, C.-X. Liu, W. Qiao, and C.-H. Wei, "Evaluation of electrocoagulation process for high-strength swine wastewater pretreatment," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 272, p. 118900, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118900>.
- [11] TEXALG, "Société Nationale des Industries Textiles SONITEX," *L'Algérienne des Text. TEXALG SPA*. <https://texalg.dz/>.
- [12] H. Ben Mansour, D. Barillier, D. Corroler, K. Ghedira, C. G. Leila, and R. Mosrati, "In vitro study of dna damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 489–495, 2009, doi: 10.1897/08-333.1.
- [13] Z. A. Seyewet and Y. P. Sisle, "Chimie des matières colorantes artificielles," *Libr. l'Académie Médecine (Éditeur), Paris Masson, Fr.*, p. 821, 1896.
- [14] M. N. Crépy, "Dermatoses professionnelles aux colorants 100TA71," *Doc. pour le Médecin du Trav.*, pp. 565–576, 2004.
- [15] H. Ollgaard, L. Frost, J. Galster, and O. C. Hensen, "Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects," *Danish Environ. Prot. Agency*, no. Xx, pp. 147–290, 1998, [Online]. Available: <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>.
- [16] C. Galindo, "Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂," *Thèse Dr. Univ. Mulhouse, Fr.*, p. 212, 1998.
- [17] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels," *Thèse Dr. en Géomatériaux. Univ. Paris-Est Tunis El Manar*, p. 208, 2008.
- [18] R. Perrin and J. P. Scharff, "Chimie industrie," *Sci. Sup, Dunod, Paris*, pp. 661–678, 2002.
- [19] F. A. Batzias and D. K. Sidoras, "Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 6, pp. 1208–1217, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.020>.
- [20] Bennani, B. Mounir, M. Hachkar, and M. Bakasse, "Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l' argile de Safi," *Water Sci.*, vol. 23, no. 4, p. 15, 2019.
- [21] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenço, H. M. Pinheiro, and W. Delée, "Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and

- simulation: A review,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 11, pp. 1009–1018, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N.
- [22] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent,” *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 35–43, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.046.
- [23] F. Kaoua, A. Gaid, and H. Ait Ammar, “Cinétique d’adsorption du BM sur différents types d’argiles kaoliniques,” *Bull. Soc. Chim. Fr*, vol. 4, pp. 581–587, 1987.
- [24] Stanley E. Manahan, “Environmental Chemistry,” *Sixth 6th Ed. Lewis Publ. U.S.A*, 1994.
- [25] N. Willmott, J. Guthrie, and G. Nelson, “The biotechnology approach to colour removal from textile effluent,” *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 114, no. 2, pp. 38–41, 1998, doi: 10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x.
- [26] M. Behera, J. Nayak, S. Banerjee, S. Chakraborty, and S. K. Tripathy, “A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105277, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>.
- [27] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
- [28] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, May 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [29] J. S. Taylor and E. P. Jacob, “Water treatment membrane processes,” *McGRAW HILL (Éditeur), NewYork, NY*, p. 238, 1996.
- [30] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, and E. Drioli, “Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis,” *Desalination*, vol. 78, no. 2, pp. 257–277, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(90\)80046-E](https://doi.org/10.1016/0011-9164(90)80046-E).
- [31] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, and C. Vandecasteele, “Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 17, pp. 3733–3738, 2003, doi: 10.1021/es0201754.

- [32] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj, "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 245–273, 2005, doi: 10.1007/s11157-005-1246-z.
- [33] S. Saaidia, "Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro oxydation et leur couplage," *Thèse Dr. en Chim. Anal. Environnement. Univ. Badji Mokhtar-Annaba*, p. 206, 2018.
- [34] S. Barclay and C. Buckley, "Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group," *Univ. Natal Durban, South Africa, South African. Water Res. Comm.*, vol. 1, 2000.
- [35] R. K. Sani and U. C. Banerjee, "Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp.," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 24, no. 7, pp. 433–437, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00159-8).
- [36] U. Pagga and K. Taeger, "Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge," *Water Res.*, vol. 28, no. 5, pp. 1051–1057, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90190-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90190-2).
- [37] H. R. Hitz, W. Huber, and R. H. Reed, "Adsorption of dyes on activated sludge," *J. Soc. Dye. Color.*, vol. 94, pp. 71–76, 1978.
- [38] A. B. Dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2369–2385, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [39] J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, and J. Wu, "Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 12, no. 5, pp. 331–337, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.05.002>.

Chapitre II :

Adsorption et

matériaux adsorbants

CHAPITRE II : ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS

II. I. Théorie d'adsorption

L'adsorption est un processus de traitement, mis en œuvre pour éliminer une très large diversité de polluants toxiques qui présente un véritable danger pour l'environnement.

Cependant, l'adsorption fait l'objet d'un phénomène de traitement de l'eau et de l'air. Durant ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, capable de se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, ... etc) d'une manière plus ou moins réversible [1]. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobe ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [2].

II.2. Nature d'adsorption

Par suite de la présence à la surface des solides de forces non compensées de nature physique et/ou chimique, le phénomène d'adsorption engendre plusieurs formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre la physisorption, et la chimisorption.

II.2.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons ioniques ou covalentes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que celle d'une adsorption physique. Elle est caractérisée par un processus lent et irréversible dans la majorité des cas.

II.2.2. Adsorption physique

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques. Elle se produit rapidement et sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et est réversible. C'est pourquoi les procédés d'adsorption industriels utilisent des matériaux faisant intervenir généralement des phénomènes d'adsorption physique [3].

Tableau 04 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Van der Waals, attraction électrostatique...etc	Chimique : ionique/covalente
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

II.2.3. Description du phénomène d'adsorption

Au cours d'une interaction d'un gaz ou un liquide avec un solide, le phénomène de rétention du soluté à la surface du solide se déroule en trois étapes :

1. Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté au sein de la solution (eau libre) vers la surface externe des particules (eau liée). Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide [5].
2. Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant et puis diffusion à l'intérieur des particules de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
3. Adsorption : interaction avec les sites actifs « l'adsorption », elle correspond à la fixation des molécules.

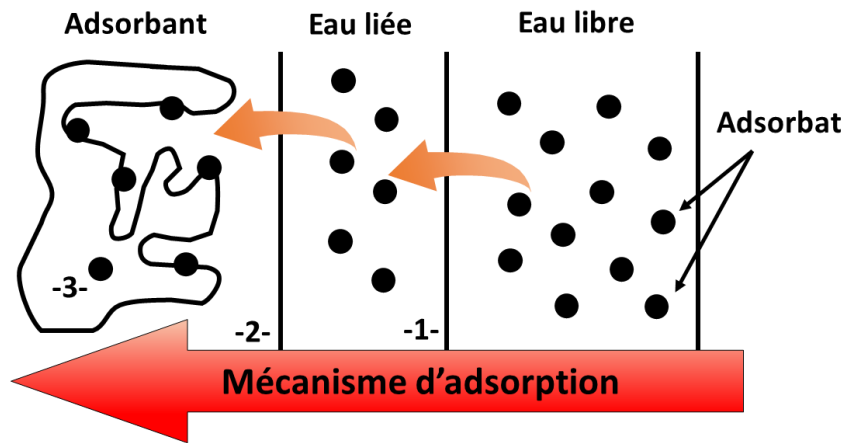


Figure 06 : Description des différentes étapes du mécanisme d'adsorption.

II.2.4. Matériaux adsorbants

Actuellement, le phénomène d'adsorption est devenu un outil efficace à la fois pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. En raison de son utilité, il est appliqué presque dans toutes les industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc...), et contribue largement à résoudre des problèmes de pollution de l'eau et de l'air.

Par ailleurs plusieurs matériaux ont été développés dans l'adsorption comme les charbons actifs et les zéolithes. Récemment, plusieurs auteurs rapportent des études pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants abondants tel que des matériaux naturels, des déchets industriels ou des sous-produits [6]. De nombreux matériaux font preuve d'une application dans le traitement des eaux comme la sciure de bois [7], les céréales [8], les épis de maïs [9], pelures des fruits [10]. Ces matériaux sont constitués principalement de cellulose et de lignine.

II.2.4.1. Modification des matériaux

Dans le but d'améliorer les capacités d'adsorption des adsorbants en général, plusieurs chercheurs se sont consacrés à modifier les propriétés superficielles et structurales de ces supports. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Les méthodes de modification les plus utilisées ce sont des activations physique (calcination, carbonatation... etc) et chimique (acide, base... etc) [11].

Carbonisation

La carbonisation est un processus purement thermique qui consiste à exposer le matériau brute ou le précurseur aux différents paliers de chaleur allant de 100°C jusqu'au 1000°C et cela en absence d'oxygène. Au cours de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur augmente, et peut atteindre les environs de 95% en poids, par ailleurs l'oxygène et l'hydrogène sont expulsés au fur et au mesure de l'augmentation de la température de traitement. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, et formant ainsi un arrangement entre eux d'une manière irrégulière en favorisant des interstices : c'est le rendement primaire du matériau carbonisé [12].

Activation chimique

Le processus d'activation qui succède la carbonisation engendre une véritable modification au niveau de la surface spécifique ainsi que la structure poreuse du matériau désirée [13], [14]. Des oxydants physiques et chimiques sont mis en œuvre pour cette opération. D'après certain auteures, la gazéification du matériau carbonisé est influencé par la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone [15] la répartition des pores dans le matériau ainsi que l'apparition des groupements fonctionnelles de surface sont influencés directement sur la nature des procédés d'activation. En effet au cours du procédé d'activation, il est à signalé que les agents d'oxydation tell que l'acide phosphorique, et l'acide sulfurique agissent sur la décomposition pyrolytique en jouant le rôle d'agent déshydratant [16]. Par ailleurs la structure du matériau final est influencée largement par les conditions d'activation tell que la température, durée et type d'agent d'activation, contribuant ainsi à un meilleur rendement [17].

II.2.5. Biosorption

Par définition la biosorption est un processus d'élimination de substances en solution par un matériel biologique. Par conséquent l'estimation du potentiel d'application de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles coûteuses, employées pour le traitement des effluents chargés en colorants. En effet, de nombreux travaux de recherche rapportés dans la littérature montrent que beaucoup de ces matériaux, localement disponibles et moins coûteux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis les colorants industriels [18], [19].

Afin de mieux définir le terme « biosorption », il convient de considérer les deux parties de ce mot « bio » et « sorption ».

- « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant (et on parle alors de biosorbant) c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on désire retirer à partir de la phase liquide ou gazeuse.
- « Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques qui se manifestent au cours de la biosorption [20].

II.3. Matériaux biosorbants

Dans l'opportunité de satisfaire la demande industrielle, chaque biosorbant doit être à la fois bon marché et nécessite peu de transformations. En plus, il doit également être disponible, et de préférence être un coproduit ou issue de déchet d'une industrie [21]. La plupart des matériaux biologiques ont une certaine affinité vis à vis les polluants inorganiques et organiques, ce qui explique qu'il y a un grand potentiel de biosorption avec de nombreux types de biomatériaux. Plusieurs matériaux d'origine biologique ont été étudiés pour la préparation d'un biosorbant, incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons, levures) [22], [23], des algues [24], [25], des boues activées [26], [27], des déchets industriels, alimentaires et agricoles [28] et d'autres substances comme le chitosan, la cellulose, etc [29], [30].

II.3.1. Algues et cellules bactériennes

Les algues constituent une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et présentent ainsi une biomasse abondante, groupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont strictement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. A cet effet, de nombreux travaux sont menés sur l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple : Kaewsarn et Yu (2001) ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina sp*, fournie par le Centre Thaïlandais de Biologie Marine [31] ; Leusch et al. (1995) ont investigué l'adsorption de nombreux métaux lourds sur les algues marines *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitans*, recueillies respectivement aux abords de l'Océan Atlantique en Nouvelle Ecosse et en Floride [32].

Les travaux montrent que les algues constituent de bons adsorbants, dont les capacités et les vitesses d'adsorption peuvent être comparées avec celles des charbons actifs commerciaux. Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration [33], [34] ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés [35].

Concernant l'élimination des colorants, des études recensées sont largement basées sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des champignons ou des bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, comme l'ont montré Walker et Weatherley (2000) pour un colorant anthraquinonique [36] et Mahdavi-Talarposhti et al. (2001) pour des colorants cationiques [37].

II.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

La majorité des déchets résultant de la transformation des matières premières sont considérées comme des substances qui n'ont pas de valeur marchande. En effet, la valorisation de ces sous-produits en tant que matériau a pour objectif d'éliminer de véritables dangers pour l'homme ainsi que pour l'environnement. Actuellement, de nombreuses recherches et publications ont fait l'objet d'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme support adsorbants, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds, [38], [39]; la sciure de pin pour l'adsorption des colorants métalliques [40] ; la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques [41] ; le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques [42] ; le tronc de fougère [43], de papaye [44].

Dans plusieurs de cas, ces différents matériaux testés s'avèrent efficace et montrent des capacités d'adsorption parfois plus proches à celles des charbons actifs commerciaux.

II.4. Paramètres influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, de l'adsorbant et de l'adsorbat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité, la performance et la cinétique de rétention.

II.4.1. Concentration initiale de l'adsorbat

La concentration initiale influence fortement la rétention d'un soluté, elle fournit une force d'entraînement (gradient de concentration) importante pour surmonter la résistance de transfert de masse par les ions ou les molécules entre la phase liquide et la phase solide. Lorsque les sites ne sont pas saturés, une grande concentration initiale va créer une haute capacité d'adsorption. La relation entre des concentrations à l'équilibre et la quantité adsorbée, à une température donnée, est généralement représentée par des isothermes d'adsorption [20].

II.4.2. Concentration de l'adsorbant

Il est généralement rapporté dans la littérature que la quantité en ions ou molécule retenue par le matériau diminue à mesure que sa concentration augmente. Les facteurs contribuant qui ont été suggérés pour une telle dépendance incluent des interactions électrostatiques entre les particules dues à leurs densités élevées, interférence entre les sites et réduction d'agitation [45].

II.4.3. Structure de l'adsorbant (Granulométrie)

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation de l'adsorbat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille des grains est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va augmenter son pouvoir de rétention et atteindre ainsi l'équilibre plus rapidement. En outre, cette surface s'accroît lorsque le matériau est poreux. Donc la granulométrie est un facteur jouant sur la cinétique d'adsorption [45].

Taille des pores

La taille des pores de l'adsorbant est l'une des caractéristiques les plus importantes en adsorption physique, elle contrôle la taille des molécules pouvant accéder aux sites d'adsorption. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores [45] : les micropores (rayon est inférieur à 2 nm), les mésopores (rayon compris entre 2 et 50 nm) et les macropores (rayon est supérieur à 50 nm).

II.4.4. Le pH

De grande importance dans l'adsorption est la valeur du pH de la solution. Il est généralement rapporté que l'adsorption des cations métallique augmente avec l'augmentation du pH. Et cette dépendance peut être expliquée par [21] :

- Premièrement, l'état des sites actifs peut être changé : A faible pH les groupements fonctionnels des sites actifs seront protonés.
- Deuxièmes, les valeurs du pH extrêmes, comme celles utilisées dans la régénération (désorption) de l'adsorption, peuvent endommager la structure du matériel adsorbent.
- Troisièmement, la spéciation chimique des métaux ainsi le comportement des colorants dans la solution dépend du pH.
- Quatrièmement dans la gamme des pH basiques les ions métalliques peuvent former avec les hydroxydes des précipités.

Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

II.4.5. Conditions d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de manières différentes :

- Le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même peut influencer sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) demeurent plus mobile (effet direct),
- La formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément : la solubilisation des oxydes, hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect),

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réduction : des conditions réductrices ont tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent. La mobilité des éléments en trace minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh).

II.4.6. La force ionique

Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible, car son augmentation a pour effet d'accroître la solubilité des métaux. La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption, en favorisant la formation de complexe d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément. La présence de matières organiques dissoutes endogènes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration totale en un cation augmente avec la formation de complexes organométalliques.

II.4.7. La température

La température qui définit la nature de l'adsorption, est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption, et elle peut également influencer la capacité d'adsorption. Lorsque la température de la solution augmente cela conduit à une diminution de la capacité d'adsorption. Ceci explique le caractère exothermique de la réaction d'adsorption. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

II.4.8. Caractéristiques de la molécule

Taille de molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant pour qu'elle puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre les sites d'adsorption.

Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, cétones, acides carboxyliques, amines,...etc) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

II.5. Isotherme d'adsorption

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression partielle dans la rétention des gaz et de la concentration à l'équilibre dans la rétention des solutés en solution [46]. La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du soluté, du solvant et du solide. Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides[47]. Le type d'isotherme obtenu permet au début de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

II.5.1. Classification des isothermes

Selon Giles et al (1960), on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe [48] :

Courbes du type S : A travers la courbe, le point d'inflexion montre que ce type d'adsorption résulte d'au moins deux mécanismes opposés, ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative. En effet, le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

Courbes du type L : ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, l'allure de la courbe est concave, une saturation progressive de l'adsorbant. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

Courbes de type H ou courbe de haute affinité : il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant. Dans ce cas une affinité si élevée pour le solide montré par les molécules.

Courbes du type C : l'allure des courbes sont sous formes des droites qui passe par l'ordonner à l' origine, la signification de cette courbe est que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

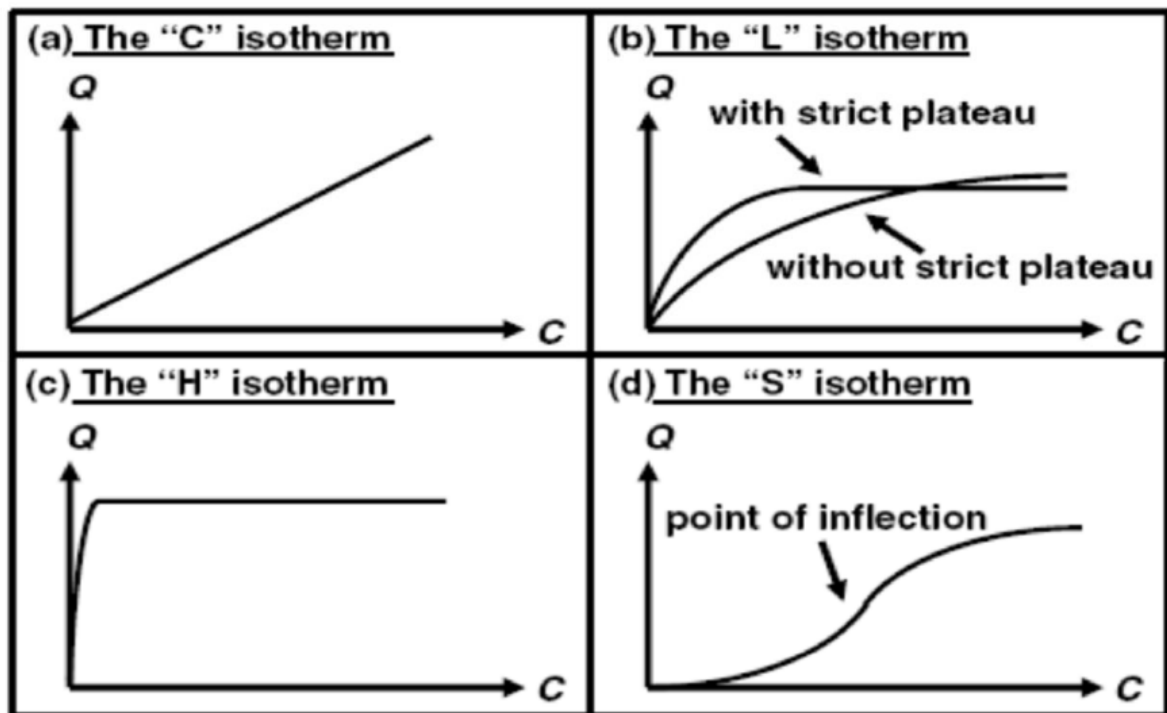


Figure 07 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [49].

II.5.2. Modèles isothermes d'adsorption

Pour mieux cerner les résultats expérimentaux, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey- Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. Dans ce paragraphe il est développé que les modèles de Langmuir et Freundlich car ils sont les plus usités.

II.5.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est appliqué dans le cas où se produit une adsorption en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation (1) représente le modèle de Langmuir et l'équation (2) sa forme linéarisée [50].

$$Q_e = (K_L \times Q_m \times C_e) / (1 + K_L \times C_e) \quad (\text{Eq. 01})$$

$$C_e / Q_e = (1 / K_L \times Q_m) + (C_e / Q_m) \quad (\text{Eq. 02})$$

- Q_e : la quantité de substance adsorbée (mg/g),
- Q_m : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg/g),
- C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L),
- K_L : constante de Langmuir.

II.5.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Les équations (3) et (4) représentent ce modèle avec sa forme linéarisée [51] :

$$Q_e = K_F \times (C_e)^{1/n} \quad (\text{Eq. 03})$$

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(K_F) + (\text{Ln}(C_e)/n) \quad (\text{Eq. 04})$$

- Q_e : la quantité de substance adsorbée (mg/g),
- C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/L),
- K_F et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

II.5.3. Capacité d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration résiduelle dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [52] :

Où :

$$\frac{x}{m} = Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 05})$$

- C_0 : concentration initiale du soluté en (mg/L) à $t = 0$;
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution en (mg/L) ;
- x : masse de l'adsorbat fixée en (mg/L) ;
- m : masse de l'adsorbant en (g) ;
- (x/m) ou (Q_e) : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;
- V : volume de la solution (L).

II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps [52].

Par conséquent la cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle Ho et McKay (modèle de pseudo-second ordre) et le modèle Weber et Morris de diffusion intra particulaire.

II.6.1. Le modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation de (Lagergren 1898) [53] s'écrit :

$$Q_t = Q_e [1 - \exp (-k_{1p} \times t)] \quad (\text{Eq. 06})$$

Où :

- Q_t (mg/g) représente la quantité de polluant adsorbée à un instant t .
- Q_e (mg/g) représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

L'équation linéaire de ce modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - k_{1p} \times t \quad (\text{Eq. 07})$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en traçant $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite, dont k_{1p} et Q_e sont obtenus par la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

II.6.2. Le modèle de pseudo second ordre

Le modèle de (Ho & McKay 1999) [54], un modèle cinétique de pseudo second ordre, est défini par la relation :

$$Q_t = k_{2p} \times Q_e^2 \times t / (1 + k_{2p} \times Q_e \times t) \quad (\text{Eq. 08})$$

k_{2p} : est la constante de vitesse.

La linéarisation de l'équation (8) donne :

$$t/Q_t = (1/k_{2p} \times Q_e^2) + (t/Q_e) \quad (\text{Eq. 09})$$

Le modèle de pseudo second ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Si le modèle est applicable aux données expérimentales, une courbe de t/Q_t en fonction du temps devrait donner une droite. k_{2p} et Q_e théoriques peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

II.6.3. Le modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire est originaire de la deuxième loi de Fick. Weber et Morris ont confirmé que si la quantité varie en fonction de la racine carré du temps, ceci veut dire que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante dans l'adsorption.

(Weber & Morris 1963) [55] ont démontré que la courbe q_t en fonction de la racine carrée du temps doit passer par l'origine, si la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante. Quand la courbe ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion n'est pas le seul facteur limitant.

La possibilité de diffusion particulaire comme étant étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par :

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 10})$$

Où :

- k_p : est la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire ou de diffusion dans les pores ($\text{mg/g.s}^{1/2}$).
- C : une constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion.
- C et k_p représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

Plus C est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important. Si la diffusion intraparticulaire se produit, alors Q_t en fonction de $t^{1/2}$ est linéaire donc le processus est limité seulement par la diffusion.

II.7. Mécanismes de biosorption

Généralement dans la littérature les termes qui désignent les mécanismes de biosorption présentent des descriptions insuffisantes [18]. Afin de les décrire et les classées plus précisément, il est apparu nécessaire de les citer brièvement.

II.7.1. Absorption

L'absorption consiste à l'intégration d'une substance, dans un état donné, à l'intérieur d'une autre substance, dans un état différent. Le phénomène le plus courant est celui d'un liquide absorbé par un solide [19].

II.7.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, consiste à l'adhésion qui s'établit entre une espèce en phase liquide ou gazeuse et la surface d'une substance solide. Certains auteurs, la classe comme un phénomène à deux dimensions (en surface), contrairement à l'absorption qui se déroulerait sur trois dimensions (en profondeur dans la matrice) [56].

II.7.3. Physisorption

La physisorption est un processus qui dépend plus précisément par des forces physiques de surface incluant ainsi la plupart des forces électrostatiques. D'après Srivastava et Goyal (2010) [57]. Le processus est réversible, non spécifique, et qu'il peut conduire à une sorption multicouche du moment que les forces impliquées sont suffisamment fortes pour agir à distance.

II.7.4. Interactions électrostatiques : échange d'ions et forces de van der Waals

Par définition les interactions électrostatiques sont les forces et les énergies résultant de la charge d'un soluté, lorsque celle-ci n'est pas neutre ou qu'elle possède une distribution asymétrique [58], [59]. Parmi les nombreux types coexistant, on distingue quatre d'entre eux dont le plus couramment connue est celui des interactions coulombiennes (ou interactions ioniques), qui sont impliquées largement dans le mécanisme d'échange d'ions. L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple, des cations), sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Selon (Myers, 1991) [60], les trois autres forces résultant d'interactions électrostatiques sont généralement décrites sous le terme de « force de van der Waals ». Deux d'entre elles impliquent des dipôles dits permanents ou induits. Enfin le dernier type qui les prédomine appelé « force de London-van der Waals » ou « force de dispersion de London ».

II.7.5. Chimio sorption

La chimio sorption est un phénomène particulièrement spécifique qui se base sur des forces de valence, dont l'intensité est plus importante que les forces impliquées dans la physisorption ($20 - 900 \text{ kJ mol}^{-1}$). Les exemples les plus connues sont la complexation et la chélation. Par ailleurs certains auteurs démontrent que la chimio sorption se manifeste à de faibles distances (0,1 - 0,2 nm). et la considère que c'est un processus irréversible [49].

II.7.6. Complexation et coordination

Complexation et coordination sont deux termes qui engendrent le même phénomène, mais dans la littérature, elles font l'objet de distinctions entre deux mécanismes différents [20]. En effet, Kotrba et al définissent la complexation comme la formation d'une espèce par la combinaison de deux ou plusieurs espèces. De même la coordination est définie par Srivastava et Goyal, comme la combinaison de cation avec des molécules ou anions contenant des doublets non liants. Ainsi, la coordination, se forme entre deux atomes, l'un de ces atomes

(atome B le donneur) fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (atome A accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) reçoit ce doublet [57].

II.7.7. Chélation

L'origine du mot « chélation » vient du mot grec chele qui signifie « pince ». C'est un phénomène qui se distingue par une forte affinité entre un ion métallique et une molécule organique appelée ligand. Le ligand comporte deux ou plusieurs groupes fonctionnels donneurs d'électrons, qui, lorsqu'ils sont placés dans une conformation leur permettant d'interagir avec l'ion métallique, l'emprisonnent. L'élément se trouve ainsi pris entre les pinces de la molécule organique. Il est dit chélaté et le ligand s'appelle chélateur. Autrement dit, il s'agit d'une complexation avec au moins deux groupes fonctionnels donneurs. Plus le nombre de ligands est important, plus la chélation est stable [45].

II.7.8. Micro-précipitation de surface

La précipitation de surface ou autrement appelée micro-précipitation en raison de son caractère localisé. Elle est perceptible lorsqu'en solution l'attraction des ions vers la surface d'une phase solide provoque une augmentation locale de la concentration au-delà du produit d'activité ionique de précipitation, menant alors à la précipitation d'une nouvelle phase à la surface du solide. D'après Badot et Crini, la précipitation de surface est un mécanisme particulièrement lent, de durée variable, allant de quelques heures à plusieurs mois [45]. C'est un phénomène communément rencontré lors de la capture de métaux par les bactéries [49].

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Raymond, “Le traitement des eaux: 2ème édition revue et améliorée,” 1999.
- [2] E. Errais, “Réactivité de surface d’argiles naturelles Etude de l’adsorption de colorants anioniques,” *Thèse Dr. en Géochimie l’Environnement. Univ. Strasbg.*, p. 210, 2011.
- [3] O. Joseph, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués. Thèse de Doctorat en Sciences de l’Environnement Industriels et Urbains,” p. pages 206, 2009.
- [4] Chems Eddine Chitour, “Physico-chimie des surfaces,” *Off. des Publ. Univ.*, p. 249, 2004.
- [5] S. Nouacer, “Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau,” *Thèse Dr. Univ. d’Annaba*, p. 132, 2015.
- [6] Z. Aksu, “Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review,” *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 997–1026, 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2004.04.008.
- [7] V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, and A. Delacroix, “Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 105, no. 1, pp. 121–142, 2003, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009>.
- [8] K. S. Low, C. K. Lee, and S. C. Liew, “Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain,” *Process Biochem.*, vol. 36, no. 1, pp. 59–64, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00177-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00177-1).
- [9] T. Vaughan, C. W. Seo, and W. E. Marshall, “Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs,” *Bioresour. Technol.*, vol. 78, pp. 133–139, 2001.
- [10] S. Schiewer and S. B. Patil, “Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, pp. 8–17, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.076.
- [11] A. B. Albadarin, C. Mangwandi, G. M. Walker, S. J. Allen, M. N. M. Ahmad, and M. Khraisheh, “Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits / tea-waste biomaterials,” *J. Environ. Manage.*, vol. 114, pp. 190–201, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.09.017.

- [12] M. W. Thwaites, M. L. Stewart, B. E. McNeese, and M. B. Sumner, "Synthesis and characterization of activated pitch-based carbon fibers," *Fuel Process. Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 137–145, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90096-M](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90096-M).
- [13] R. Malik, D. S. Ramteke, and S. R. Wate, "Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon," *Waste Manag.*, vol. 27, no. 9, pp. 1129–1138, 2007, doi: [10.1016/j.wasman.2006.06.009](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009).
- [14] P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, and P. F. M. M. Correia, "Evolution of porosity of activated carbon fibres prepared from pre-oxidized acrylic fibres," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 264, pp. 176–180, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.027>.
- [15] N. Syna and M. Valix, "Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse," *Miner. Eng.*, vol. 16, no. 5, pp. 421–427, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00053-0).
- [16] F. Rodríguez-Reinoso and M. Molina-Sabio, "Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview," *Carbon N. Y.*, vol. 30, no. 7, pp. 1111–1118, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K).
- [17] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, and M. J. Sellés, "Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 4, pp. 457–462, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00209-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00209-X).
- [18] G. M. Gadd, "Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 1, pp. 13–28, 2009, doi: [10.1002/jctb.1999](https://doi.org/10.1002/jctb.1999).
- [19] Nicolas Genevois, "Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique," *Thèse Dr. en Sci. pour l'environnement - Eau, sol, environnement. Univ. Limoges. Fr.*, p. 267, 2016.
- [20] A. Robalds, G. M. Naja, and M. Klavins, "Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption," *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 553–556, 2016, doi: [10.1016/j.jhazmat.2015.10.042](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.042).
- [21] Loïc Jauberty, "Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières : obtention et mise en oeuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère," *Thèse Dr. en Chim. appliquée-Chimie des Subst. Nat. Univ. Limoges*, p. 202, 2011.

- [22] A. A. S. Al-Gheethi, J. Lalung, E. A. Noman, J. D. Bala, and I. Norli, "Removal of heavy metals and antibiotics from treated sewage effluent by bacteria," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 8, pp. 2101–2123, 2015, doi: 10.1007/s10098-015-0968-z.
- [23] S. Amirnia, M. B. Ray, and A. Margaritis, "Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor-biosorption system," *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 863–872, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.12.016.
- [24] M. Riazi, A. R. Keshtkar, and M. A. Moosavian, "Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 301, no. 2, pp. 493–503, 2014, doi: 10.1007/s10967-014-3129-7.
- [25] I. Anastopoulos and G. Z. Kyzas, "Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae," *J. Mol. Liq.*, vol. 209, pp. 77–86, 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.05.023.
- [26] J. Tang, G. Xu, J. Xiao, and L. Spinosa, "Review on biosorption of heavy metals by activated sludge," *2011 Int. Conf. Multimed. Technol. ICMT 2011*, no. 51038003, pp. 4550–4553, 2011, doi: 10.1109/ICMT.2011.6003292.
- [27] K. Karim and S. K. Gupta, "Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 23, no. 12, pp. 1379–1384, 2002, doi: 10.1080/09593332508618443.
- [28] V. Mishra and S. Tadepalli, "Biosorption of toxic heavy metals on sawdust," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 43, no. 3, pp. 360–367, 2015, doi: 10.1002/clen.201300934.
- [29] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, "Water purification by using Adsorbents: A Review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [30] J. Wang and C. Chen, "Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides," *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 129–141, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
- [31] P. Kaewsarn and Q. Yu, "Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp.," *Environ. Pollut.*, vol. 112, no. 2, pp. 209–213, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00114-7).
- [32] A. Leusch, Z. R. Holan, and B. Volesky, "Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 62, no. 3, pp. 279–288, 1995, doi: 10.1002/jctb.280620311.

- [33] Pascale Diard, "Étude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant," *Thèse Dr. en Sci. Tech. du déchet. Inst. Natl. des Sci. Appliquées Lyon. Fr.*, p. 279, 1996.
- [34] R. Gourdon, S. Bhende, E. Rus, and S. S. Sofer, "Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge," *Biotechnol. Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 839–842, 1990, doi: 10.1007/BF01022606.
- [35] K. Vijayaraghavan and Y. S. Yun, "Bacterial biosorbents and biosorption," *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 3, pp. 266–291, 2008, doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.
- [36] G. M. Walker and L. R. Weatherley, "Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye," *Environ. Pollut.*, vol. 108, no. 2, pp. 219–223, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00187-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00187-6).
- [37] A. M. Talarposhti, T. Donnelly, and G. K. Anderson, "Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase Anaerobic packed bed reactor," *Water Res.*, vol. 35, no. 2, pp. 425–432, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00280-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00280-3).
- [38] S. Al-Asheh, F. Banat, R. Al-Omari, and Z. Duvnjak, "Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data," *Chemosphere*, vol. 41, no. 5, pp. 659–665, 2000, doi: 10.1016/S0045-6535(99)00497-X.
- [39] G. Vázquez, G. Antorrena, J. González, and M. D. Doval, "Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark," *Bioresour. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 251–255, 1994, doi: 10.1016/0960-8524(94)90154-6.
- [40] M. Özacar and İ. A. Şengil, "Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 7, pp. 791–795, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.07.011>.
- [41] S. H. Abdel-Halim, A. M. A. Shehata, and M. F. El-Shahat, "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials," *Water Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 1678–1683, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00554-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00554-7).
- [42] M. M. Nassar and Y. H. Magdy, "Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles," *Chem. Eng. J.*, vol. 66, no. 3, pp. 223–226, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(96\)03193-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(96)03193-2).

- [43] Y.-S. Ho, "Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 11, pp. 1292–1296, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.10.011>.
- [44] A. Saeed, M. W. Akhter, and M. Iqbal, "Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 25–31, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.004>.
- [45] G. Crini and P.-M. Badot, "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées – Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique," *Press. Univ. Fr.*, p. 300, 2007.
- [46] M. A. Slasli, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale," *Thèse Dr. en Chim. Univ. Neuchatel, Fr.*, p. 156, 2002.
- [47] H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, "Active carbon," *Ellis Horwood, West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, Aiche Journal*, vol. 38, no. 12, p. 280, 1991, doi: 10.1002/aic.690381220.
- [48] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, and E. Teller, "Theory of the van der Waals adsorption of gases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 7, pp. 1723–1732, 1940.
- [49] P. Kotrba, M. Mackova, and V. Urbánek, "Microbial Biosorption of Metals," *Springer Netherlands*, pp. 1–6, 2011.
- [50] I. Langmuir, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918, doi: [doi: 10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004).
- [51] H. M. F. Freundlich, "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.
- [52] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, and A. Albizane, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 11, pp. 3295–3306, 2015.
- [53] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe," *K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [54] Y. . Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, Jul. 1999, doi: [10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [55] W. J. Weber and J. C. Morris, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution," *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–60, 1963.

- [56] M. Fomina and G. M. Gadd, “Biosorption: current perspectives on concept, definition and application,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 3–14, May 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.102.
- [57] S. Srivastava and P. Goyal, “Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater,” *Environ. Sci. Eng. 2010th Ed. Springer*, 2010.
- [58] M. K. Gilson, “Theory of electrostatic interactions in macromolecules,” *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 5, no. 2, pp. 216–223, 1995, doi: 10.1016/0959-440X(95)80079-4.
- [59] K. A. Sharp and B. Honig, “Electrostatic Interactions in Macromolecules: Theory and Applications,” *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 301–332, Jun. 1990, doi: 10.1146/annurev.bb.19.060190.001505.
- [60] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

Chapitre III :

Matériels et

Méthodes

CHAPITRE III :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Durant la dernière décennie, l'aptitude des sous-produits agricoles à mis en œuvre des biomatériaux à forte capacité d'adsorption et dotés de propriétés physico-chimiques très avantageuses.

III.1. Origine des biomatériaux

Le biomatériau consacré pour cette étude est le déchet d'amandes qui sont issues principalement des fruits d'amandiers sauvages qui champignonnent spontanément dans la région nord-est Algérien et malgré leur abondance, ces fruits restent abandonnés et ne suscitent, actuellement, aucune étude scientifique.

Nous avons également exploité des boues provenant d'une station d'épuration des eaux usées d'une laiterie (Relizane, ouest Algérien). Cette provient directement des champs d'épandage.

III.2. Préparation des biomatériaux

Après la collecte, les biomatériaux ont été séchés à l'air libre (température ambiante) durant quelques jours.

III.2.1. Séchage

Après un séchage durant quelques jours à température ambiante, les biomatériaux ont subi un deuxième séchage au moyen d'une étuve entre 70 et 80°C dans l'objectif d'éliminer l'eau imprégnant dans leur texture, l'opération est maintenue jusqu'à ce que la masse devienne constante, soit environ de 48 heures.

III.2.2. Broyage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur mécanique dont l'objectif d'obtenir une poudre fine et homogène en vue de faciliter les essais en batch.

III.2.3. Tamisage

Au terme du broyage et afin d'uniformiser la taille des particules obtenue, les biomatériaux ont subi un tamisage à deux différentes tailles, soit 250µm et 500 µm.

III.2.4. Modification des biomatériaux

Les déchets d'amande sont laissés à l'abondant en contact avec la boue, afin qu'ils vieillissent. Le vieillissement assurera un changement au niveau de la structure du matériau. Les matériaux obtenus ont été notés MB et MM respectivement pour le matériau brut et modifié (vieilli).

Quant à la modification des boues, deux types de traitements ont été appliqués afin de modifier la structure de la boue notée (B) : le traitement chimique et le traitement thermique.

Activation chimique

Une suspension contient 25g de matériau (B) et 100mL de solution activante (solution de NH_4Cl , 1M), est chauffée pendant une heure jusqu'à ébullition. La suspension est lavée jusqu'à neutralité et un test négatif au AgNO_3 . Ensuite séchée à 105°C . Le matériau obtenu est noté BNH.

Activation thermique

Une quantité des matériaux B et BNH est placée dans un four (Nabertherm D-2804, $T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$, $P = 9\text{kW}$), avec une montée en température de $200^\circ\text{C}/\text{heure}$. Le chauffage est maintenu constant à 300°C pendant 2 heures. Les charbons obtenus sont notés : BC et BNHC.

III.3. Caractéristique des matériaux

III.3.1. Densité réelle

La densité réelle (D_r) des matériaux a été déterminée selon le protocole proposé par Hamdi et al, (1998) [1]. Cette méthode consiste à mettre une certaine quantité de matériau M_0 dans une éprouvette de 10 ml taré préalablement qui va être remplie de méthanol puis pesée. La connaissance de la masse volumique de l'éthanol ainsi que le volume de l'éprouvette permet de déduire D_r à température ambiante par de la relation suivante :

$$D_r (\text{g}/\text{cm}^3) = M_0 \times \rho_m / [(P_2 - P_1) \times \rho] \quad (\text{Eq. 11})$$

P_2 et P_1 correspondent respectivement au poids (g) du méthanol pour remplir l'éprouvette contenant la masse M_0 du matériau et au poids du méthanol remplissant l'éprouvette vide.

III.3.2. Densité apparente

Le protocole de la densité apparente (D_{app}) des matériaux a été déterminé par Hamdi et al, (1998) [1]. La méthode consiste à mettre une quantité M du matériau, qui correspond à un volume V , dans une fiole de 10ml bien séchée.

Connaissant la tare et la masse totale, cela nous permet de calculer la masse de l'échantillon M.

La densité apparente (D_{app}) est déduite par la relation suivante :

$$D_{app} \text{ (g/cm}^3\text{)} = M / (V \times \rho) \quad (\text{Eq. 12})$$

III.3.3. Volume Poreux Total (VPT)

Connaissant les valeurs des deux paramètres précédant (D_r et D_{app}), le volume poreux total (V.P.T) s'obtient par la relation suivante :

$$V.P.T \text{ (cm}^3\text{/g)} = [1/ D_{app}] - (1 /D_r)] \times 1/\rho \quad (\text{Eq. 13})$$

III.3.4. Porosité

Par définition, la porosité d'un solide correspond au rapport entre le volume vide V_1 et le volume total V_T . Cette caractéristique est mesuré selon le protocole de Hamdi et al, (1998) [1]. Une éprouvette de 10ml est remplie de biomasse jusqu'à un certain volume V correspondant à une masse M_1 puis en ajoutant du méthanol jusqu'à un volume V_2 correspondant à une masse M_2 . La porosité est déduite par la relation suivante :

$$\xi \text{ (\%)} = V_1/V_T = [(M_2-M_1)/\rho_m] - V_2]/V_T) \times 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

III.3.5. Gonflement

Le gonflement est défini par l'élargissement (en %) du volume d'une masse de matériau, lors de son contact par l'eau, sa valeur est signifiée par le rapport du matériau hydraté sur le volume du matériau sec : le gonflement est défini comme étant le rapport entre le volume occupé par une masse connue de matériau dans une éprouvette remplie d'eau et le volume qu'occupait ce même matériau à l'état sec. Suivant le protocole de Joseph (2009) [2], le gonflement de la biomasse est déterminé en mettant dans une éprouvette de 100ml, un certain volume de biomasse (10ml, soit près de 3.0211g) et en complétant à 100ml avec de l'eau desionisée. Une fois le mélange homogénéisé, il est laissé au repos à température ambiante pendant 24h, jusqu'à ce que le volume final devienne constant. Le gonflement est donné par :

$$G \text{ (\%)} = [V_{\text{éch hydraté}} / V_{\text{éch sec}}] \times 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

La lecture du volume de l'échantillon hydraté se fait à partir de la graduation de l'éprouvette. Les résultats des propriétés physiques testés pour les deux matériaux sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau 05 : Propriétés physiques des déchets d'amande brut et modifié.

Caractéristique	Matériau brut	Matériau modifié
D_r (g/cm ³)	1,03	1,20
D_{app} (g/cm ³)	0,33	0,42
V.P.T (cm ³ /g)	2,04	1,56
ξ (%)	48,73	40,95
Gonflement (%)	138,46	169,23

On remarque d'après le Tableau 05 une augmentation de la densité réelle et apparente cela signifie qu'un film bactérien a été développé à la surface des déchets de la peau d'amande. Cependant, ce vieillissement abouti à la diminution de la porosité et du volume des pores total. L'augmentation de l'indice de gonflement révèle sur l'aspect hydrophilie du matériau MM.

III.3.6. Caractérisation des boues non traitées et traitées

Les analyses physico-chimiques révèlent une composition organique à plus de 73% [3], ce qui correspondrait à la composition d'une boue du traitement des eaux usées laitières [4]. Les valeurs de la concentration des métaux lourds, nous informent que les boues utilisées ne sont pas contaminées par ces espèces chimiques très toxiques (Tableau 06). Ces analyses nous permettent de réaliser la carbonisation des boues sans craindre une contamination métallifère de l'atmosphère par les gaz pouvant émaner du matériau lors de son traitement thermique.

Tableau 06 : Analyse des boues brute et traitée.

Analyses	Résultats
pH	6,5 – 7
Humidité (%)	10,00
Matière organique (%)	73,60
Matière minérale (%)	16,40
Cr (ppm)	traces
Zn (ppm)	3,34
Cd (ppm)	traces
Pb (ppm)	traces
Fe (ppm)	06,22
Cu (ppm)	01,35

III.3.7. 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 matériau. L'adsorption du 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 chlorure de sodium NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 par des solutions diluées de l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N) et l'acide chlorhydrique HCl (0,1N). Ensuite une masse de 0,15 g de chaque matériau est ajouté aux solutions de NaCl de différents pH .

Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré pour chaque solution. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du matériau.

Les pH_{pcz} ont été trouvés de l'ordre de 5,15 et 5,4 respectivement pour MB et MM. Ces valeurs indiquent que les surfaces des biomatériaux obtenus sont chargées positivement à des pHs inférieurs à 5,15 pour MB et 5,4 pour MM, et chargés négativement à des pHs supérieurs [5].

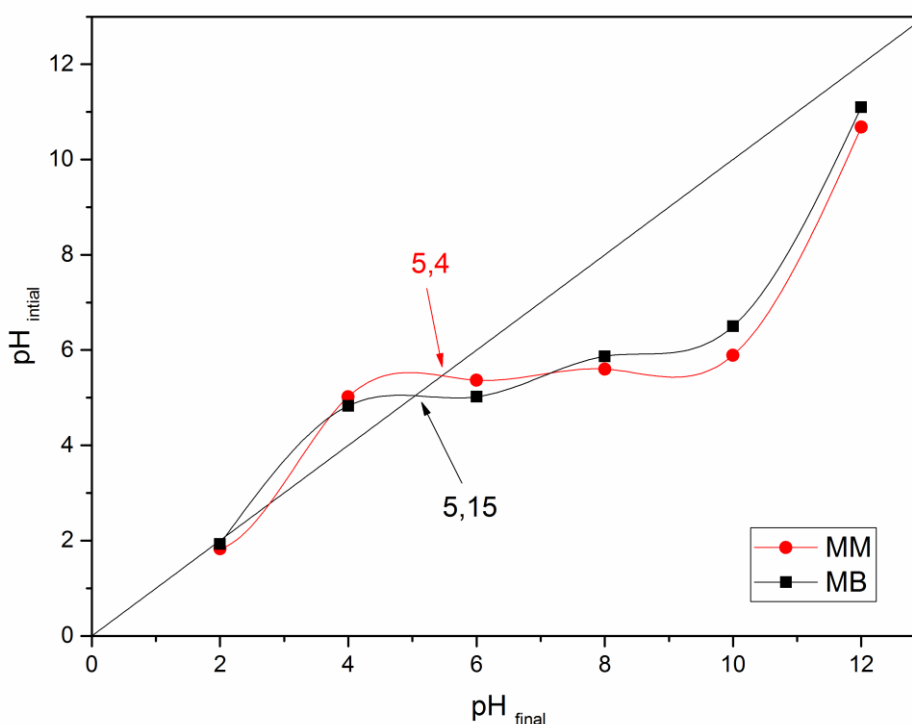


Figure 08 : Détermination du pH du Point de Charge Zéro des déchets d'amande brut et modifié.

III.3.8. Thermogravimétrie (ATG)

L'objectif essentiel de l'analyse thermique consiste à suivre la perte en masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une température de chauffage prolongé, sous une atmosphère contrôlée [6]. L'analyse thermogravimétrique est réalisée de 20 à 800 C° à l'aide de l'appareil Pyris™ 1 TGA Thermogravimetric Analyzer - PerkinElmer doté d'une balance de très haute sensibilité.

Les Figures 09 et 10 présentent les courbes des analyses thermogravimétriques et DSC pour MB et MM respectivement. L'allure des courbes indique la perte de masse globale des matériaux MB et MM. De la température ambiante jusqu'à 250°C on note une perte de 2 % pour le matériau MB et de 10 % pour le matériau MM, qui correspondent à la déshydratation des matériaux. Ensuite, on observe une chute libre des masses d'environ 55% à 350°C, qui est attribuée à la carbonisation des matériaux, d'où un pic exothermique a été enregistré [7]. Encore une perte de 30% a été enregistrée à 450°C avec l'apparition d'un pic exothermique intense attribué à la transformation des matières organique en charbons [8]. Au-delà de 450°C seulement une perte de 5% a été observée pour le matériau MM accompagné d'un pic exothermique à 500°C, due aux résidus et impuretés des minéraux et à la décomposition totale du matériau [9].

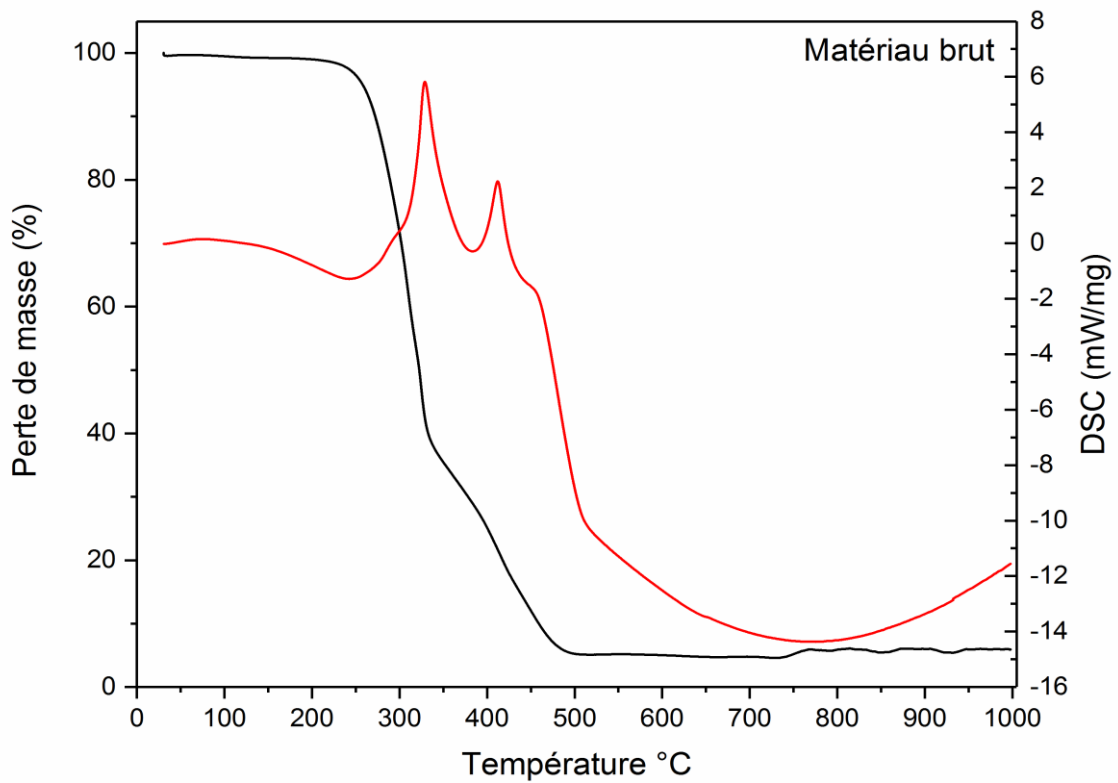


Figure 09 : Courbe ATG des déchets d'amande bruts.

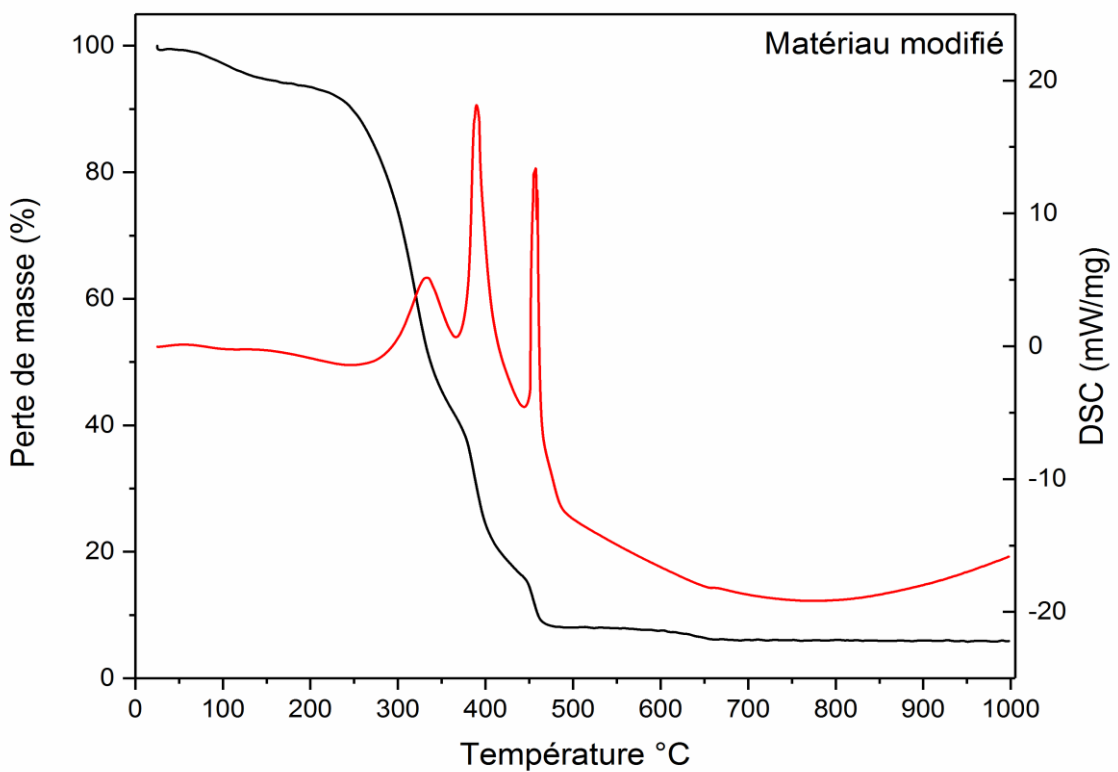


Figure 10 : Courbe ATG des déchets d'amande modifiés.

III.3.9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres FTIR sont utilisés pour prédire le type et la nature des groupes fonctionnels présents dans les matériaux adsorbants. La présence de ces groupes fonctionnels augmente l'hétérogénéité et donc certainement l'adsorption. D'après la Figure 11, les spectres présentent une variété de pics d'absorption, indiquant la nature complexe des matériaux.

La large bande d'absorption située environ 3392 cm^{-1} indiquent l'existence des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) des alcools, des phénols, des acides carboxyliques et de l'eau adsorbés à la surface des matériaux [10]. Deux faible pics observés à 2926 et 1390 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation et de flexion des liaisons C-H des alkyles. Après vieillissement, on note la diminution de l'intensité de la bande d'absorption des groupes hydroxyle et le pic correspondant au vibrations d'élongation de la liaison C-H , tandis que le pic attribué au vibrations de flexion de la liaison C-H a été disparu complètement [11]. Le pic intense situé à 1620 cm^{-1} pour le matériau MB et celui à 1735 cm^{-1} du matériau MM sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C=O des groupes carbonyles [12]. L'intense pic à 1064 cm^{-1} est également attribué au vibrations d'élongation des liaisons C-O qui peut être spécifié à la lignine [12]. L'intensité de ce pic a été diminuée après vieillissement cela est probablement due à l'utilisation du carbone présent dans lignine comme source d'énergie par les bactéries [13].

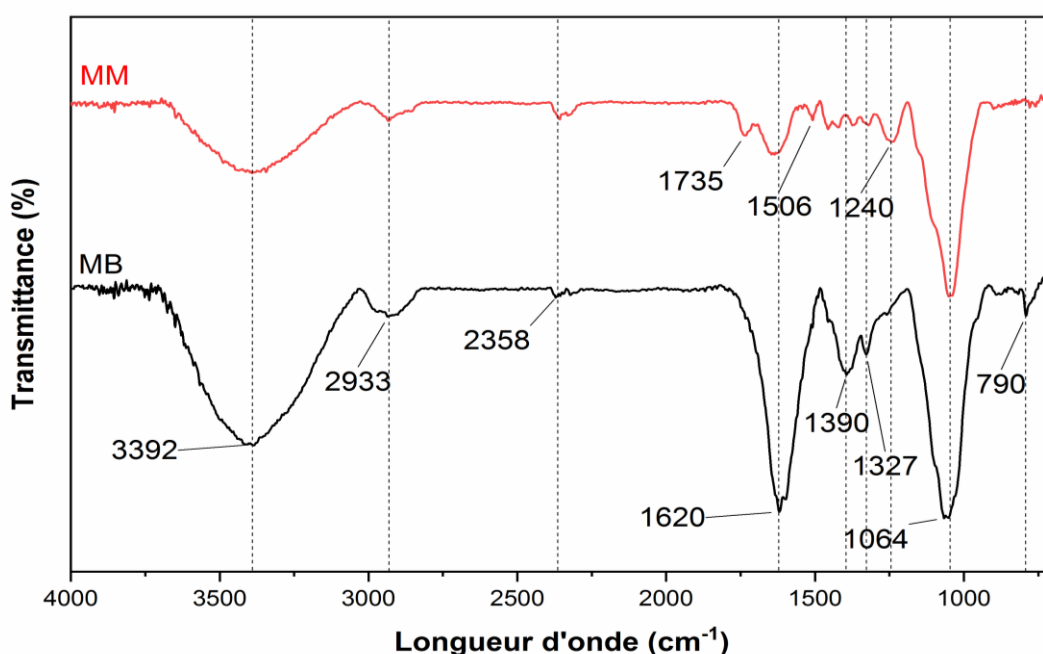


Figure 11 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de déchets d'amande brut et modifié.

Les spectres IR de la boue brute et traitée ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle FOURIER MATTSON Genesis sur une gamme allant de 400 jusqu'à 4000 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge de la boue brute B présente une large bande d'absorbance autour de 3400 cm^{-1} caractéristique des groupes OH et NH [14]. En revanche, il est important de noter la réduction de l'intensité de cette bande d'absorbance après traitement thermique, c'est-à-dire pour l'échantillon BNHC [15]. Ceci est dû à la réduction de l'humidité dans le matériau traité. Le spectre infrarouge de l'échantillon BNHC montre que la combinaison des deux traitements a conduit à des modifications chimiques traduites par des scissions de liaisons entraînant la réduction des bandes d'absorption caractéristiques des groupes NH autour du cycle pyranosique à environ 1000 et 1100 cm^{-1} [16].

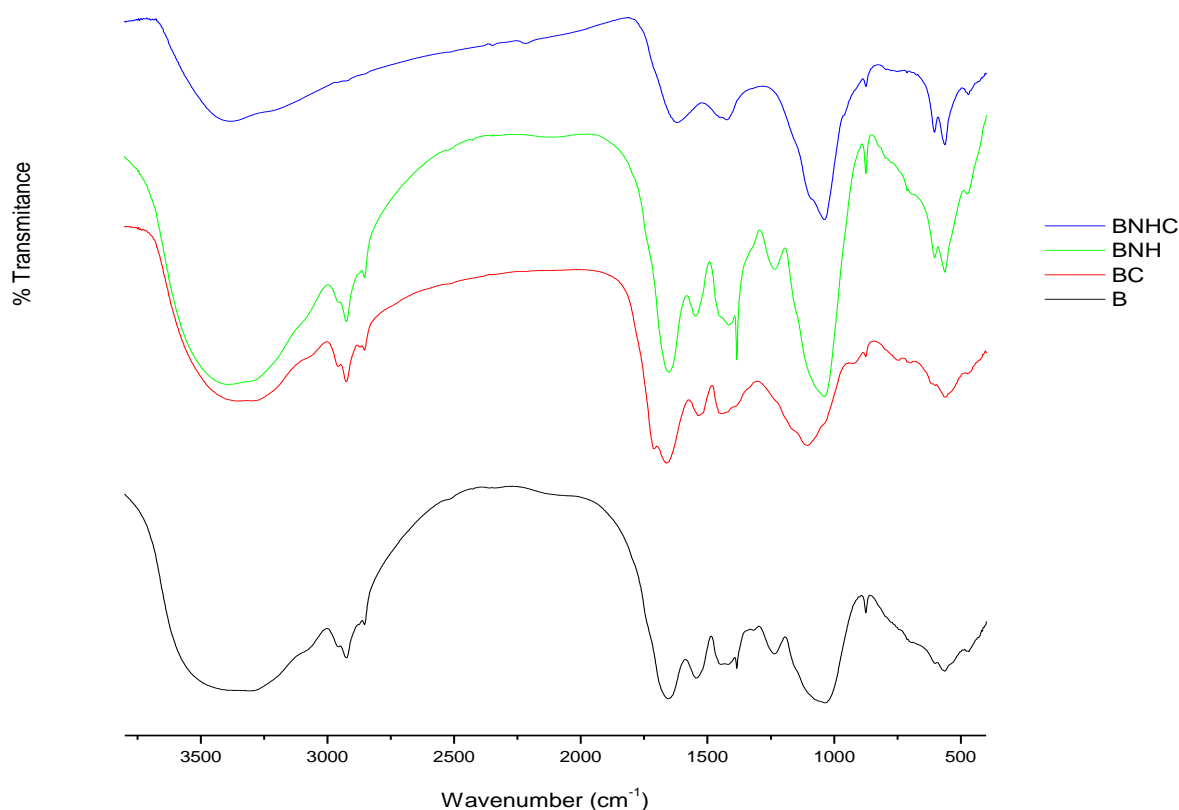


Figure 12 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de la boue et ses différents traitements.

III.3.10. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La technique de la microscopie à balayage s'appuie principalement sur les interactions électrons - matière susceptible de produire des images éclatant en résolution de la surface d'un échantillon. Le micrographe électronique à balayage permet de décélérer précisément la texture ainsi que la morphologie des matériaux [17].

En effet, le principe du MEB repose en balayant la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons, qui en revanche sont réémet par certaines particules, qui ensuite sont analysées par des détecteurs donnant lieu à des images en trois dimensions [18].

Les images MEB du matériau MB présentées sur la Figure 13 (a et b) montrent une morphologie plus ou moins poreuse du matériau brut (MB) avec des pores de forme et de tailles uniformes. En comparant avec les images MEB du matériau MM présentées sur la Figure 13 (c et d), on observe que la surface externe du matériau vieilli est pleine de cavités. La macroporosité clairement visible du matériau MB et la morphologie du matériau MM suggèrent qu'une bonne probabilité que le colorant soit piégé et adsorbé dans ces pores.

Une morphologie similaire a été observée pour le grignon d'olive traité à l'acide sulfurique [19] et un déchets agricoles (cornaline de cerise) traité à l'acide sulfurique à 200°C [20].

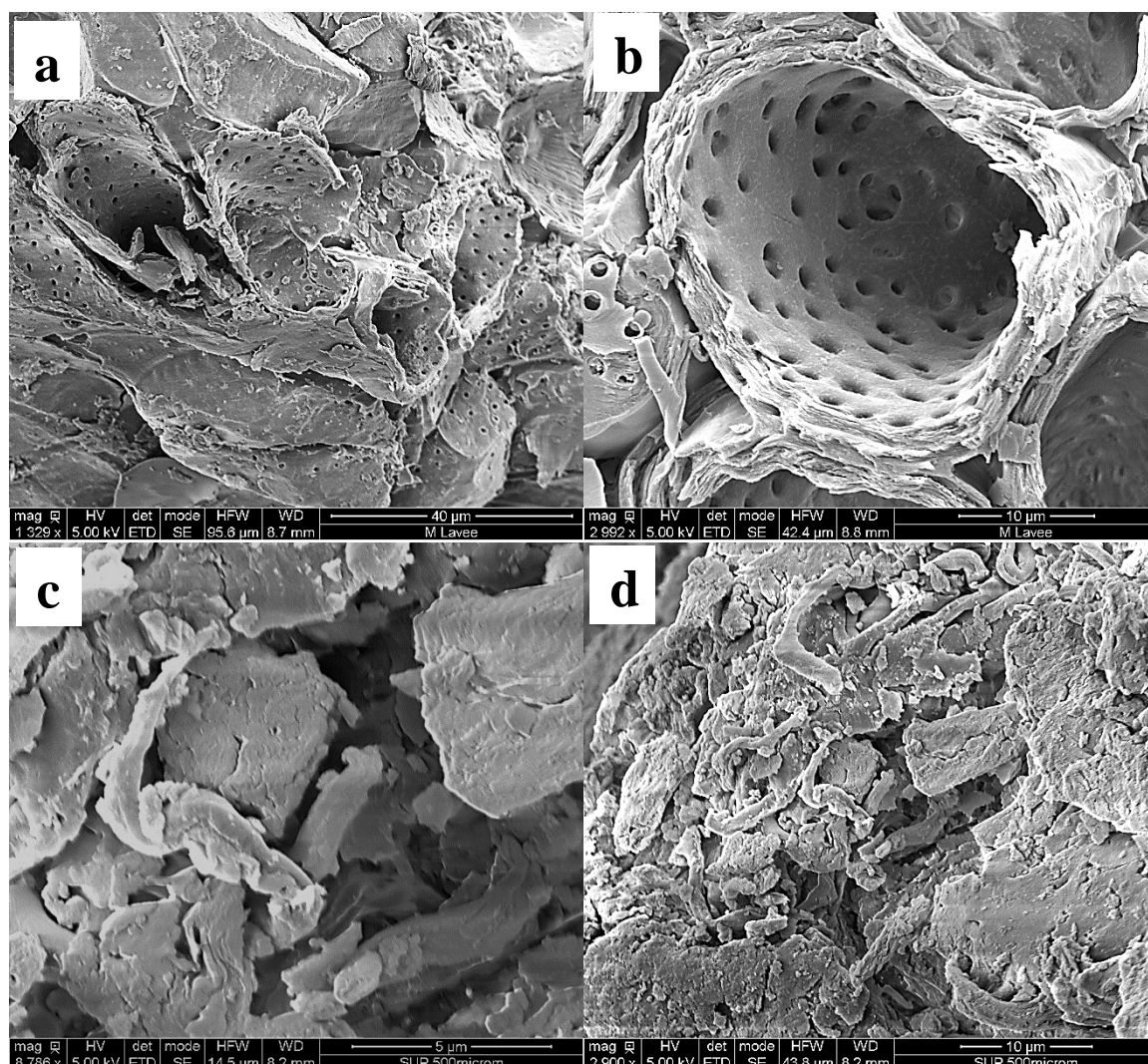


Figure 13 : Images de la microscopie électronique à balayage de la surface des déchets d'amande a - b : brut et c - d : vieilli.

III.3.11. Analyse BET

L'étude des propriétés de surface, d'où les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant contrôlent le processus l'adsorption, est d'une importance croissante pour une large gamme de matériaux. L'une de ces propriétés les plus fondamentales est la surface spécifique qui permet l'accès des molécules aux sites actifs à l'intérieur du réseau poreux des matériaux [21]. La surface spécifique d'un matériau est typiquement déterminée par adsorption physique d'un gaz (azote N_2) sur la surface de ce matériau et en calculant la quantité du gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire sur la surface [22].

Les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 (figure insert dans la Figure 14) et la courbe de distribution de la taille des pores correspondante au Barrett-Joyner-Halenda (BJH) des déchets d'amande bruts (MB) et modifiés (MM) sont présentées dans la Figure 14. Les volumes de N_2 adsorbés par unité de masse d'échantillon sont représentés en fonction de la pression relative (P/P_0), où P est la pression d'équilibre, et P_0 , la pression de saturation de l'adsorbat à $-196^\circ C$. Les isothermes d'adsorption de MB et MM présentent essentiellement une forme de type II, selon la classification IUPAC [23], qui est typique pour les solides de faible porosité [24].

La taille moyenne des pores des échantillons MB et MM est de 2,7 nm avec une large distribution de la taille des pores. Il est évident que les micropores sont dominants dans le volume total des pores. La surface spécifique et la capacité monocouche de MB et MM sont 0,958 et 0,814 m^2/g , respectivement.

Quant aux isothermes d'adsorption de BC et BNHC (Figure 15) on observe des caractéristiques combinées entre le type I à très faible P/P_0 et le type II à haute P/P_0 , révélant la présence simultanée de micropores (<2 nm) et de mésopores (2-50 nm). Ceci a été confirmé par la présence de la boucle d'hystérésis de désorption (type H3/H4), associée à des pores étroits et en forme de fente [25].

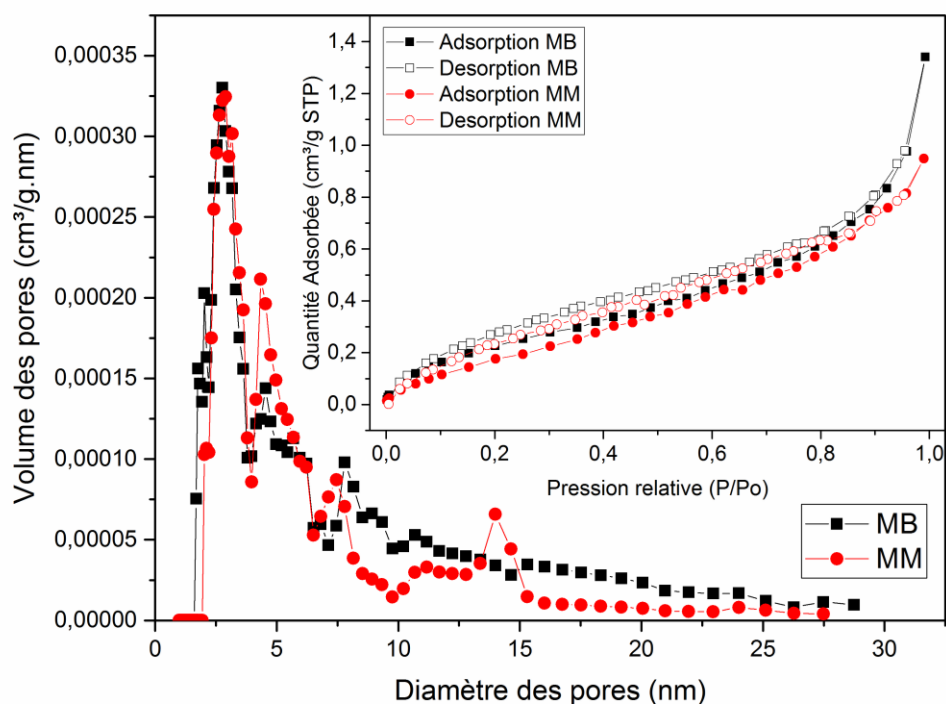


Figure 14 : Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermes d'adsorption/désorption des déchets d'amande brut et modifié.

Tableau 07 : Caractéristiques de la texture des déchets d'amande avant et après vieillissement.

Biomatériaux	Surface spécifique (m²/g)	Taille moyenne des pores (nm)
MB	0,958	2,769
MM	0,814	2,897

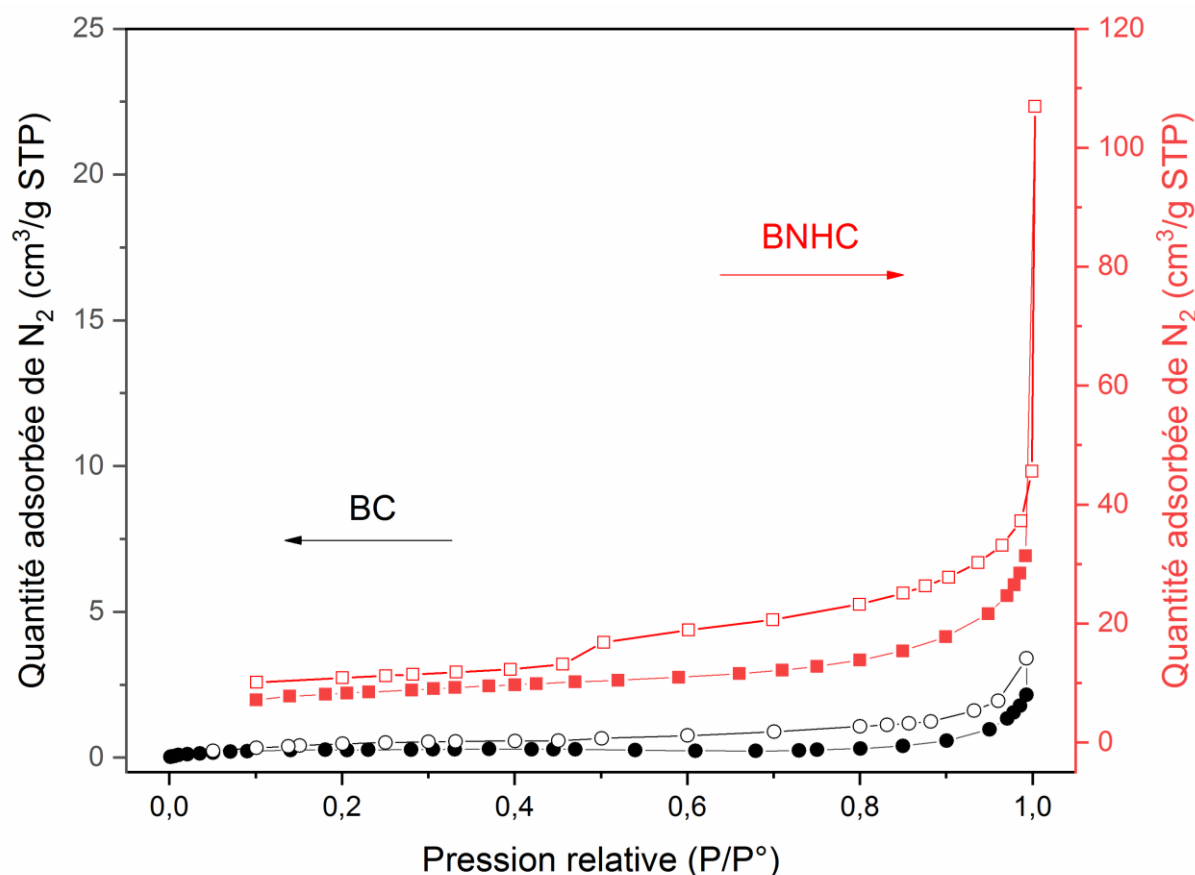


Figure 15 : Isothermes d'adsorption/désorption de la boue traitée.

Les paramètres texturaux de BC et BNHC, évalués à partir de l'analyse BET révèlent que le traitement chimique suivi par le traitement thermique a nettement amélioré la surface spécifique. Une capacité d'adsorption de N₂ de 115 cm³/g a été enregistrée pour le matériau BNHC (traitement combiné), tandis qu'une capacité d'adsorption de 6 cm³/g de N₂ a été obtenue pour le matériau BC (traitement thermique seul). Ce qui indique un développement prononcé des pores pendant les traitements. Benadjemia et al., 2011 [26] rapportent que le processus d'activation d'autres précurseurs lignocellulosiques, par l'acide H₃PO₄ induit à une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume des pores, et le traitement thermique aboutissant à une expansion globale du volume des pores.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Hamdi, Z. Kessaïssia, J. B. Donnet, and T. K. Wang, “Analytical study of the variation of physico-chemical and structural properties of a Kieselguhr during its decarbonation,” *Analisis*, vol. 26, no. 4, pp. 164–169, 1998, doi: 10.1051/analisis:1998128.
- [2] O. Joseph, “Étude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués,” *Thèse Dr. en Sci. l’Environnement Ind. Urbains. Inst. Natl. des Sci. Appliquées Lyon*, p. pages 206, 2009.
- [3] A. Iddou, “Biosorption en Solution Aqueuse du Chrome et du Plomb,” Noor Publ., ISBN : 978, p. 136, 2017.
- [4] A. Iddou and S. Ouali, “Étude de l’élimination de Cr(VI) par une boue biologique après épandage,” *Water Qual. Res. J.*, vol. 40, no. 2, pp. 184–190, 2005.
- [5] D. Savova *et al.*, “The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 10, pp. 1897–1903, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00179-9).
- [6] S. Bouadjela, “Insertion des nanoparticules dans les systèmes PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal),” *Thèse Dr. Univ. Tlemcen - Abou Bekr Belkaid*, 2018.
- [7] D. Szychowski, B. Pacewska, G. Makomaski, J. Zieliński, W. Ciesińska, and T. Brzozowska, “Adsorption and DSC study of mineral-carbon sorbents obtained from coal tar pitch-polymer compositions,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 3, pp. 893–900, 2012, doi: 10.1007/s10973-010-1257-z.
- [8] P. Baroni, R. S. Vieira, E. Meneghetti, M. G. C. da Silva, and M. M. Beppu, “Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1155–1163, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.099.

- [9] D. Liu *et al.*, “Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 176–184, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.023.
- [10] S. Sadaf and H. N. Bhatti, “Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 2, pp. 541–553, 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.004.
- [11] R. Lafī, N. Hamdi, and A. Hafiane, “Study of the performance of Esparto grass fibers as adsorbent of dyes from aqueous solutions,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, no. 3, pp. 722–735, 2014, doi: 10.1080/19443994.2014.950993.
- [12] M. Belhachemi and F. Addoun, “Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons,” *Appl. Water Sci.*, vol. 1, no. 3–4, pp. 111–117, 2011, doi: 10.1007/s13201-011-0014-1.
- [13] T. Akar, B. Anilan, A. Gorgulu, and S. T. Akar, “Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyraecanthia coccinea* berries,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2, pp. 1302–1309, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.011>.
- [14] W. Zou, H. Bai, S. Gao, and K. Li, “Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 1, pp. 111–122, 2013, doi: 10.1007/s11814-012-0096-y.
- [15] R. Zhao, J. Qin, T. Chen, L. Wang, and J. Wu, “Experimental study on co-combustion of low rank coal semicoke and oil sludge by TG-FTIR,” *Waste Manag.*, vol. 116, pp. 91–99, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.08.007.
- [16] S. Fang, Y. Lin, Z. Huang, H. Huang, S. Chen, and L. Ding, “Investigation of co-pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid waste and paper sludge through TG-FTIR and DAEM,” *Thermochim. Acta*, vol. 700, no. October 2020, p. 178889, 2021, doi: 10.1016/j.tca.2021.178889.
- [17] N. FENG, X. GUO, and S. LIANG, “Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 20, pp. s146–s152, 2010, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60030-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60030-1).
- [18] S. Nouacer, “Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau,” *Thèse Dr. Univ. d’Annaba*, p. 132, 2015.

- [19] A. Aziz, M. S. Ouali, E. H. Elandaloussi, L. C. De Menorval, and M. Lindheimer, “Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 1, pp. 441–447, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.117.
- [20] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk, and T. Ozkan, “Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes,” *Water SA*, vol. 30, pp. 533–539, 2004.
- [21] M. Naderi, “Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET),” *Prog. Filtr. Sep.*, pp. 585–608, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8.
- [22] M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, pp. 437–445, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015.
- [23] K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [24] C. Sangwichien, G. L. Aranovich, and M. D. Donohue, “Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, no. 1–3, pp. 313–320, 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00048-1.
- [25] Z. Hu, M. P. Srinivasan, and Y. Ni, “Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 6, pp. 877–886, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00198-6).
- [26] Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., “Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves “. *Fuel Process. Technol.* 92, 1203–1212, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014>

Chapitre IV :
Elimination du colorant
Bleu Turquoise
Bezaktiv VG

CHAPITRE IV :

ELIMINATION DU COLORANT

BLEU TURQUOISE

BEZAKTIV VG

IV.1. Détermination de la longueur spécifique du colorant

Dans cette étude, le choix de polluant modèle est porté sur l'élimination d'un colorant nommé le Bleu Turquoise Bezaktiv VG (BTB-VG) fourni par la SOITEX de Tlemcen, ce colorant est largement employé dans l'industrie textile. Pour se faire, une solution mère de 1 g/L a été préparée, et par simple dilution les autres solutions ont été préparées selon les expériences à réaliser. Nous avons effectué des balayages sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm des solutions en colorant Bleu Turquoise VG à différents pH. Cela nous permettra de déterminer le point isobestique du colorant. Les résultats obtenus nous ont donné une longueur d'onde de 625 nm. Cette longueur d'onde nous a servi le long de nos manipulations.

IV.2. Etude d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG:

L'étude de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur les matériaux MB et MM a été réalisée en mode batch. Cette méthode consiste à mettre en contact, une certaine quantité du matériau (m) avec un volume (V) d'une solution de colorant à concentration initial connue (C_0). La suspension sera ensuite suffisamment agitée à 300rpm. Après agitation, la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 10 min. A la fin, la concentration résiduelle (C_e) du surnageant est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible (JASCO V-700) à 625 nm. Les différents résultats obtenus sont présentés sous forme de quantités adsorbées (Q_e) :

$$Q_e (mg / g) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 16})$$

Ou des rendements d'élimination R (%) :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

IV.2.1. Effet du pH de la solution :

Le pH de la solution est le principal facteur influençant la capacité d'adsorption dans le traitement des eaux usées.

Dans cette étude l'effet de ce paramètre a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 jusqu'à 12, en gardant les autres conditions constant (Temps : 2h, C_0 : 50 mg/L, Vitesse d'agitation : 300 rpm, Rapport S/L : 1 g/L et température ambiante).

La Figure 16 montre l'effet du pH sur la quantité adsorbée du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM. On observe que les capacités d'adsorption diminuent de 20,73 à 0,96 mg/g pour MB et de 39,61 à 2,31 mg/g pour MM quand on augmente le pH de 2 et 12, indiquant que l'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide, un phénomène d'attraction électrostatique significativement élevé entre un radical anionique porté sur la molécule du colorant Bleu Turquoise VG et la surface protonée des matériaux. Alors qu'aux valeurs de pH basique le phénomène s'inverse par des forces de répulsion engendrées par la déprotonation de la surface des matériaux. Cette même constatation a été rapporté par Chergui et al., (2019) [1] quant à l'adsorption du Novacron Orange P-2R sur la bagasse de la canne à sucre.

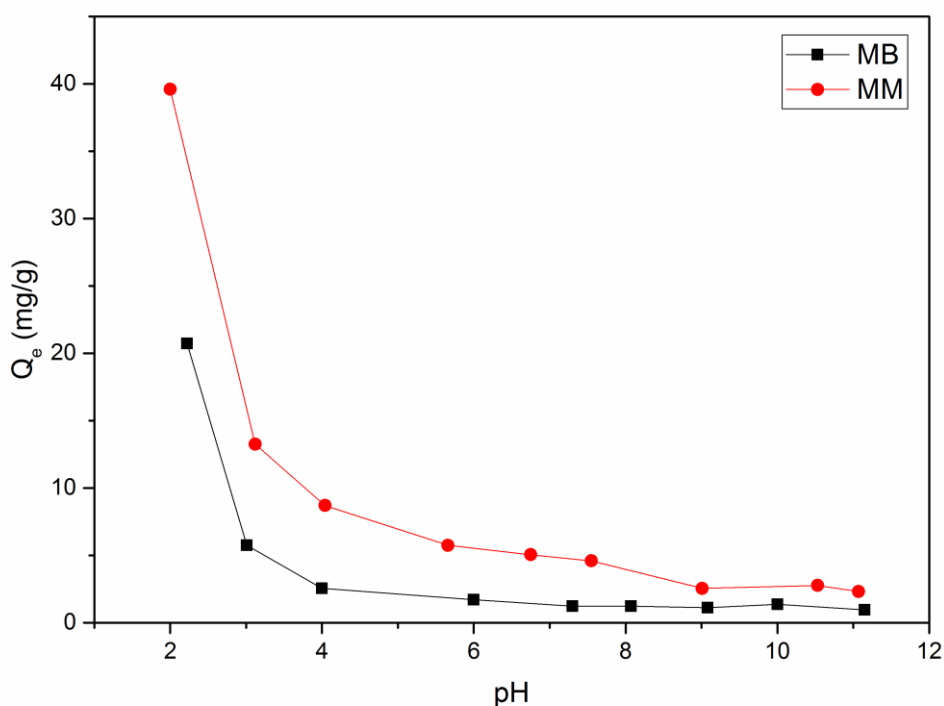


Figure 16 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM.

IV.2.2. Effet de la concentration initiale

Des expériences ont été entreprises pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant Bleu Turquoise VG (C_0 : 25, 50 et 100 mg/L) à température ambiante sur MB et MM à des intervalles de temps différents. Les paramètres ont été gardé constant (vitesse d'agitation 300 rpm, rapport S/L : 1 g/L et pH optimisé à 2).

Les Figures 17 et 18 illustrent les résultats obtenus. Il a été observé que la quantité du colorant Bleu Turquoise VG adsorbée, augmente avec l'augmentation du temps de contact pour toutes les concentrations initiales. Durant les 30 premières minutes une adsorption rapide a été observée et puis tend vers l'équilibre après 60 minutes. Par ailleurs, nous remarquons que l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Ce comportement est dû probablement au fait qu'aux faibles concentrations, le rapport entre le nombre initial des molécules du colorant Bleu Turquoise VG et les sites actifs disponibles à la surface des matériaux, est faible ce qui augmente le taux d'adsorption du colorant. Tandis qu'aux concentrations plus élevées, le rapport devient important, créant de ce fait des forces motrices à l'interface solide-liquide augmentant encore la capacité d'adsorption d'une part et d'autre part tend à la saturation des surfaces des matériaux [2].

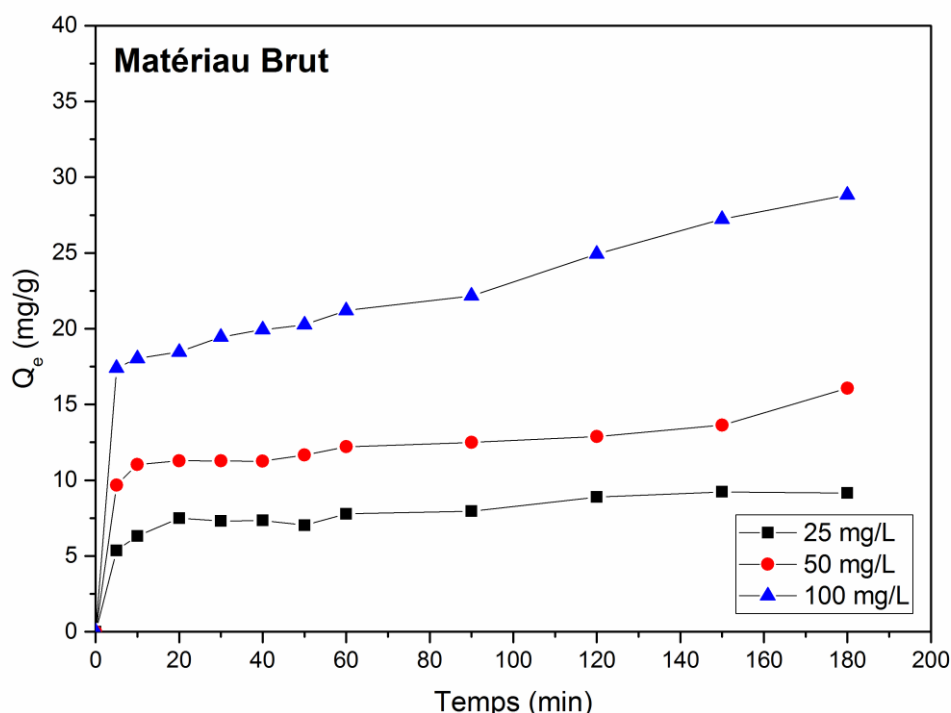


Figure 17 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.

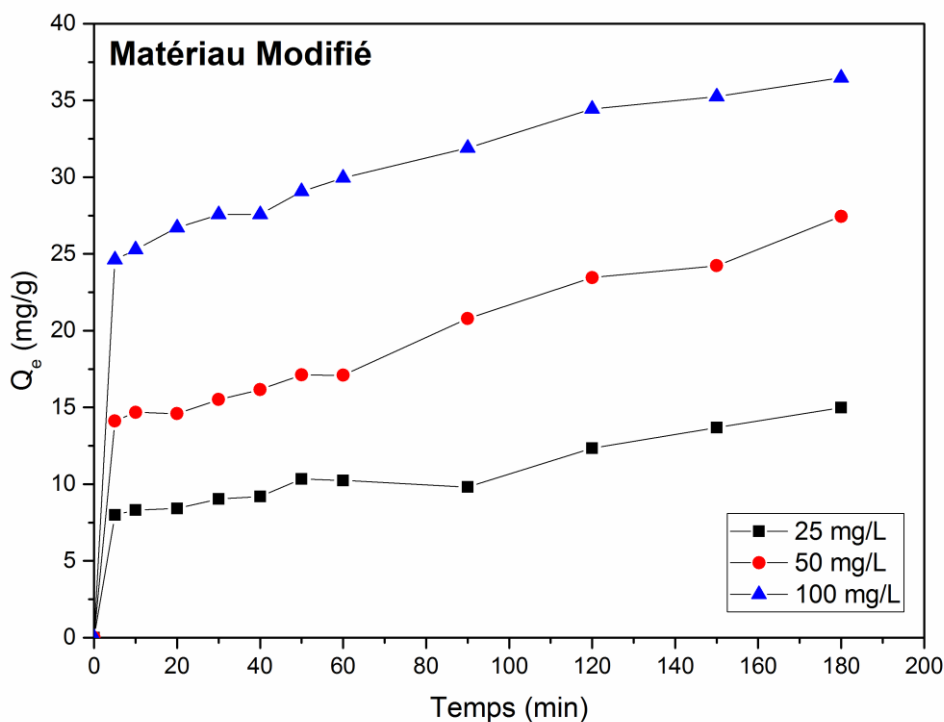


Figure 18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.

IV.2.3. Effet du rapport Solide/Solution :

Pour voir l'effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG, des cinétiques d'adsorption ont été effectuées aux différents rapports Solide/Liquide (solution) (S/L : 0,5 ; 1 et 2 g/L), tout en maintenant la valeur des autres paramètres à leurs valeurs optimales (pH = 2, $C_0 = 50$ mg/L et température ambiante).

Les résultats présents dans les Figures 19 et 20 montrent qu'au cours du temps le pourcentage d'élimination du colorant Bleu Turquoise VG à l'équilibre augmente d'une façon significative au fur et à mesure que le rapport S/L augmente. Une légère amélioration d'environ 15 % a également été constatée dans le cas du matériau MM. L'augmentation du taux de rétention du colorant Bleu Turquoise VG en fonction de l'augmentation de la masse des matériaux est principalement due à un accroissement conséquent de la surface spécifique d'adsorption mettant ainsi plus de sites actifs de rétention en interaction avec la molécule du colorant. Cette même tendance a été rapportée par Mahjoub et al., (2008) [3] dans leur étude d'adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel: les fibres de *Posidonia oceanica*.

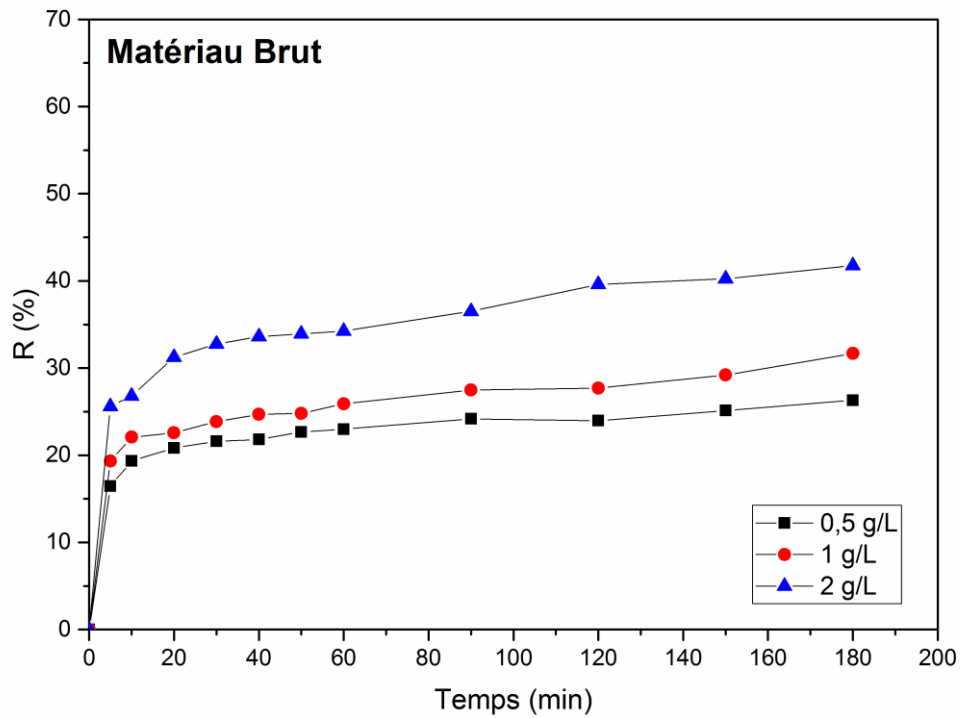


Figure 19 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.

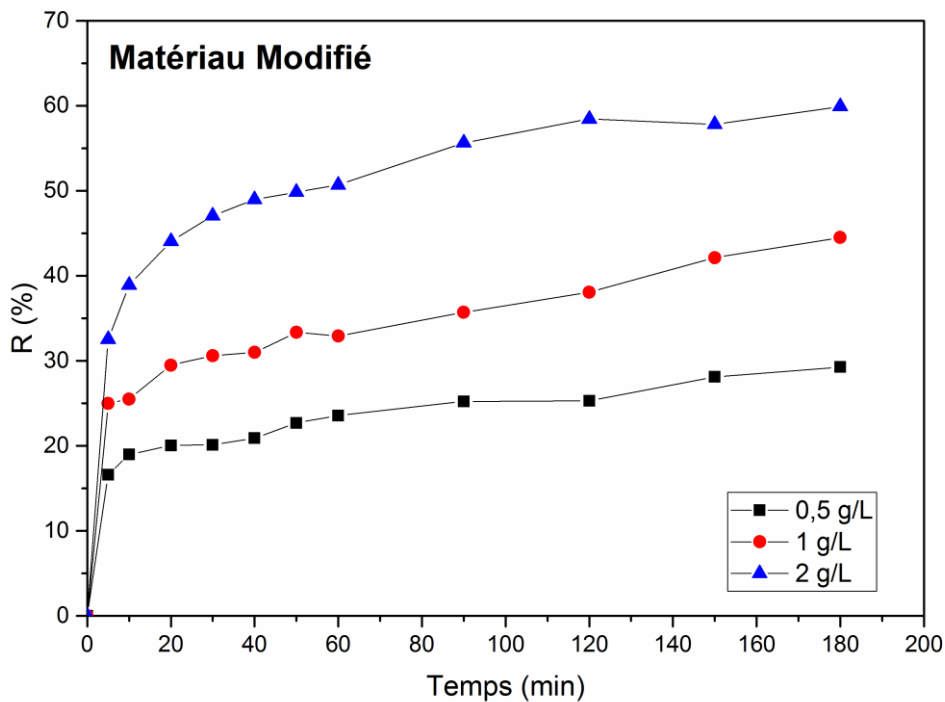


Figure 20 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.

IV.2.4. Effet de la température du milieu :

L'étude de l'effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG a été effectuée dans un bain-marie thermostaté à des températures de 25, 35 et 45 °C, en gardant les autres paramètres dans leurs valeurs optimisées (pH = 2, C_0 : 50 mg/L et un rapport de 1 g/L).

D'après les Figures 21 et 22 une amélioration apparente de la capacité d'adsorption à l'équilibre est enregistrée avec l'augmentation de la température. En effet, en augmentant la température de la suspension de 25 à 45°C, la quantité du polluant adsorbée à l'équilibre augmente de 14,5 à 18,8 mg/g, pour MB et de 14,2 à 21,3 mg/g pour MM. Ce comportement peut indiquer la nature endothermique du présent processus d'adsorption.

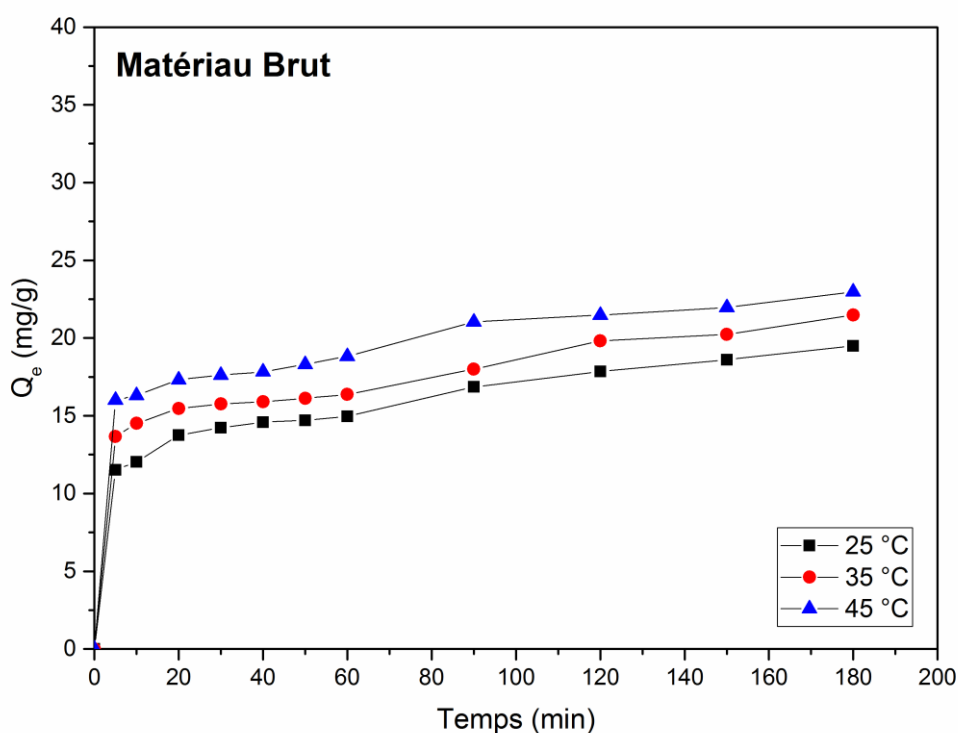


Figure 21 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MB.

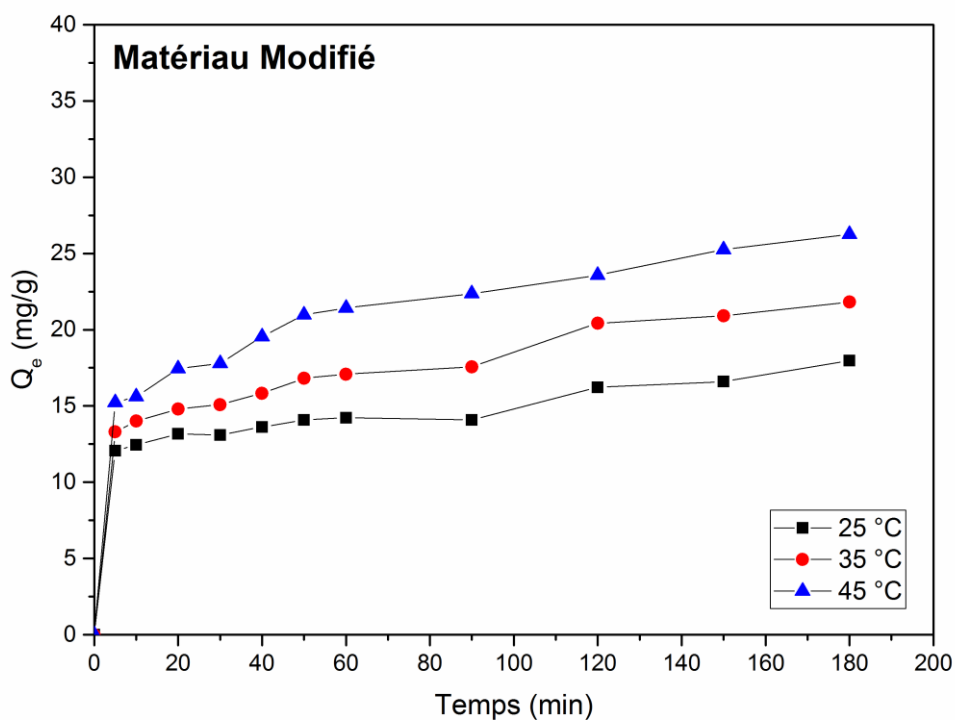


Figure 22 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de Bleu Turquoise VG sur MM.

Les cinétiques d'adsorption évoluent également avec l'augmentation de la température. La relation entre la constante de vitesse d'une réaction et la température est généralement traduite par l'équation générale d'Arrhenius. L'énergie d'activation peut également indiquer si le processus est régi par un mécanisme physique ou chimique. L'équation d'Arrhenius est exprimée sous la forme suivante :

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad (\text{Eq. 18})$$

où k est la constante de vitesse, k_0 la constante d'Arrhenius et E_A est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température du milieu (K).

L'énergie d'activation peut être calculée graphiquement à partir de la courbe de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$, avec k_2 est la constante de vitesse d'adsorption relative au modèle de pseudo-second ordre.

Les énergies d'activation ont été de l'ordre de 15,56 et 28,78 kJ/mol respectivement pour MB et MM. Ces faibles valeurs ($E_A < 40 \text{ kJ/mol}$) confirment également que le processus n'est certainement pas régi par une réaction chimique de surface [4].

IV.2.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et M-C ont été modélisés au moyen de trois modèles cinétiques : Pseudo 1^{er} ordre, Pseudo 2^{ème} ordre et Modèle de diffusion intra-particulaire.

D'après les résultats de calcul regroupés dans les Tableaux 08 et 09, on peut dire que le modèle de pseudo second ordre est le mieux adapté à décrire parfaitement les cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM. Cela, suite aux coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité et les quantités adsorbées calculées par ces modèles proches à celles obtenues expérimentalement.

Quant aux valeurs des vitesses initiales d'adsorption « **H** », on a remarqué qu'elles présentent un comportement régulier, en augmentation ou en diminution constante. En effet, elles diminuent avec la variation du rapport S/L, et presque stable avec l'augmentation de la concentration initiale et de la température pour le matériau MB. Mais pour le matériau MM, elles diminuent avec la variation du rapport S/L, augmentent avec la concentration initiale et stable avec la température. Ces changements sont probablement dues au changement du mécanisme d'adsorption [5].

Tableau 08 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB.

Paramètres	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo 1 ^{ier} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre				Diffusion intra-particulaire			
		Q _{cal} (mg/g)	k _{1p}	R ²	Q _{cal} (mg/g)	k _{2p}	H	R ²	k _p	C	R ²	
Température	25°C	19,50	8,84	0,0251	0,66	17,42	0,0111	3,38	0,99	1,07	6,27	0,72
	35°C	21,47	14,56	0,0240	0,33	21,41	0,0054	2,47	0,99	1,26	6,48	0,74
	45°C	22,21	10,42	0,0320	0,39	22,52	0,0075	3,80	0,99	1,17	9,24	0,63
Concentration	25 mg/L	9,24	5,12	0,0438	0,78	9,25	0,0183	1,56	0,99	0,52	3,32	0,69
	50 mg/L	18,07	12,45	0,0210	0,48	16,00	0,0060	1,53	0,95	0,85	5,45	0,69
	100 mg/L	28,84	26,79	0,0412	0,89	29,07	0,0019	1,58	0,98	1,85	5,69	0,87
Rapport S/L	0,5 g/L	24,67	9,88	0,0362	0,84	24,45	0,0109	6,51	0,99	1,33	9,31	0,62
	1 g/L	18,07	10,53	0,0216	0,70	15,92	0,0067	1,69	0,95	0,85	5,45	0,69
	2 g/L	12,23	7,03	0,0219	0,83	11,35	0,0073	0,94	0,96	0,63	3,45	0,77

Tableau 09 : Calcul des constantes des modèles relatives à la modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MM.

Paramètres	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre				Diffusion intra-particulaire			
		Q _{cal} (mg/g)	k _{1p}	R ²	Q _{cal} (mg/g)	k _{2p}	H	R ²	k _p	C	R ²	
Température	25°C	17,98	7,73	0,0242	0,77	17,12	0,0084	2,45	0,99	0,85	7,07	0,63
	35°C	20,90	15,13	0,0560	0,86	21,41	0,0052	2,40	0,99	1,46	7,21	0,75
	45°C	26,26	16,35	0,0359	0,76	26,32	0,0040	2,79	0,99	1,46	8,50	0,78
Concentration	25 mg/L	14,98	9,29	0,0226	0,79	13,68	0,0051	0,95	0,95	0,76	3,95	0,76
	50 mg/L	27,45	19,45	0,0329	0,92	27,62	0,0020	1,51	0,96	1,60	6,11	0,86
	100 mg/L	36,48	18,08	0,0368	0,89	36,63	0,0031	4,15	0,99	2,05	13,09	0,67
Rapport S/L	0,5 g/L	28,12	12,16	0,0292	0,48	26,95	0,0108	7,88	0,99	1,19	13,80	0,45
	1 g/L	22,74	14,54	0,0189	0,28	22,08	0,0047	2,31	0,98	1,28	6,63	0,78
	2 g/L	14,98	10,43	0,0451	0,67	15,58	0,0049	1,20	0,98	0,93	3,87	0,85

IV.2.6. Aspects thermodynamiques :

Afin d'évaluer davantage le présent processus d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM, la variation des paramètres thermodynamiques standard tels que : l'énergie libre ΔG° (kJ/mol), l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) et l'entropie ΔS° (J/mol/K) ont été calculées, pour un intervalle de température de 25 à 45°C, à l'aide des formules suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 21})$$

Avec :

- K_d : Coefficient de distribution (cm^3/g), Q_e : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g), et C_e la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° ont été déterminées par exploitation de la courbe représentant $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$. Les résultats de calcul sont regroupés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM.

	ΔH°	ΔS°	ΔG°		
			25 °C	35 °C	45 °C
MB	8,86	83,56	-16,05	-16,89	-17,72
MM	26,64	141,70	-15,61	-17,03	-18,44

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur les MB et MM est un processus instable et la réaction se déroule spontanément. L'augmentation de l'apport d'énergie du milieu extérieur rend ce terme globalement négatif et favorable aux températures élevées. De plus, les valeurs positives de ΔH° montrent que le phénomène d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG est de nature endothermique sur les deux matériaux, ce qui confirme la thermo dépendance de l'adsorption observée précédemment.

Aussi, les valeurs de ΔH° (<40 kJ/mol) confirme l'idée que les liaisons formées entre les molécules du colorant Bleu Turquoise VG et la surface des matériaux est vraisemblablement de type physique, ce qui vient confirmer les résultats obtenues des calculs des énergies d'activation [6]. Enfin, les valeurs positive de ΔS° indiquent une adsorption désordonnée des molécules du colorant Bleu Turquoise VG sur la surface des matériaux MB et MM [7].

VI.3. Plan d'expérience par la méthode de Taguchi

VI.3.1. La méthode de Taguchi

Au début des années 1960, les milieux industriels au Japon ont connus l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences élaborés par le docteur Gen'ichi Taguchi, et par le fait de la pertinence des informations apportées, elle est largement appliquée dans la plupart des secteurs d'activités [8].

L'objectif de cette méthode consiste à la mise en œuvre des améliorations sur la qualité des produits pour les marchés, des procédés de fabrication, des installationsetc.

En effet, son opportunité consiste à élaborer des variations simultanément des niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. La technique de plan d'expérience va permettre un raccourci des manipulations à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés.

Au bout de la première étude d'élimination du colorant textile, les résultats démontrent que le processus d'adsorption est attribué par de nombreux facteurs tels que le pH de la solution, le temps de contact, la concentration du colorant ainsi que la température du milieu. Ces quatre facteurs feront l'objet d'une étude d'optimisation.

VI.3.2. Conception du plan d'expérience

Dans cette partie, un plan d'expérience a été établi par la méthode de Taguchi, pour l'optimisation de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG. Actuellement, cette technique sert un outil très efficace et logique pour le contrôle de plusieurs paramètres dans le domaine de traitement des eaux polluées, en livrant un processus d'adsorption adéquat dans son environnement opérationnelle [9], [10].

Cette méthode est une conception de matrice orthogonale qui donne lieu à une évaluation considérable des facteurs sélectionnés d'une part, et d'autre part vise à minimiser le nombre d'essai expérimentale. La matrice L_{18} ($2^1 \times 3^2$) a été choisie dans le logiciel Minitab version 17 comme configuration du tableau orthogonale pour effectuer des expériences d'adsorption en mode batch du colorant Bleu Turquoise VG sur les biomatériaux, et la capacité d'adsorption était la réponse visée [11].

En effet, la température du milieu, la concentration initiale du colorant, le temps de contact et le pH de la solution ont été sélectionnés comme facteurs de contrôle et leurs niveaux d'essai ont été définis comme indiqué dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètre d'adsorption et leurs niveaux de contrôle.

Facteurs	Désignation	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Température (°C)	A	15	45	-
pH	B	2	6	10
Concentration (mg/L)	C	20	50	500
Temps (min)	D	5	60	180

La particularité que nous offre cette technique, réside dans l'analyse des rapports signal/bruit (S/N). Ces derniers font l'objet d'une prévision des conditions opératoires optimales. Dans cette analyse, nous avons choisi la qualité significative « the higher –the better » (Eq. 22) pour la prédiction des conditions opératoires dans le but d'obtenir la plus grande capacité d'adsorption.

$$\left(\frac{S}{N}\right) = -10 \log\left[\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2}\right] \quad (\text{Eq. 22})$$

- Y_i : est la réponse expérimentale (quantité d'adsorption du colorant Q_e)
- n : le nombre de répliques d'expériences.

VI.3.3. Résultats d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG

Les résultats des 18 expériences de l'adsorption du colorant textile sur MB et MM, relié au réseau orthogonal de Taguchi L_{18} sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Conception expérimental du tableau orthogonal L₁₈ de Taguchi réalisé pour l'étude d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG.

Expérience	T (°C)	pH	C ₀ (mg/L)	Temps (min)	M. Brut	M. Modifié
1	1	1	1	1	10,008	7,031
2	1	1	2	2	17,277	17,731
3	1	1	3	3	71,731	79,038
4	1	2	1	1	1,223	2,254
5	1	2	2	2	5,869	6,738
6	1	2	3	3	32,308	25,000
7	1	3	1	2	0,062	2,723
8	1	3	2	3	4,185	4,923
9	1	3	3	1	22,308	31,923
10	2	1	1	3	7,931	17,285
11	2	1	2	1	12,669	19,008
12	2	1	3	2	11,731	80,385
13	2	2	1	2	1,000	0,531
14	2	2	2	3	3,815	5,623
15	2	2	3	1	38,654	47,885
16	2	3	1	3	1,423	2,115
17	2	3	2	1	4,592	0,915
18	2	3	3	2	20,385	36,538

VI.3.4. Optimisation des paramètres d'adsorption :

Les Tableaux 13 et 14 regroupent l'ensemble des rapports moyens S/N pour chaque niveau des facteurs expérimentaux obtenus pour MB et MM. A noter que le paramètre de contrôle a été adopté en fonction de son rapport S/N le plus élevé selon la caractéristique « **the higher – the better** ». Les niveaux optimaux des différents paramètres pour le matériau brut et modifié sont représentés respectivement dans les Figures 23 et 24. D'après l'allure des graphiques, les paramètres d'adsorption optimaux sont clairement indiqués.

L'agencement optimal a été spécifié pour le matériau brut et modifié comme étant : A1, B1, C3 et D3 cette combinaison est traduit par : Température 15°C, pH = 2, Concentration initiale = 500 mg/L et le Temps de contact = 180 min. Dans ces conditions opératoires les quantités adsorbées du colorant Bleu Turquoise VG obtenus sont 71,73 et 80,38 mg/g respectivement pour le MB et MM.

Tableau 13 : Réponses pour les rapports signal/bruit pour MB.

Niveau	A Température (°C)	B pH	C Concentration (mg/L)	D Temps (min)
1	19,194	26,317	8,293	16,329
2	16,012	15,114	13,615	17,279
3	/	11,378	30,901	19,200

Les valeurs en gras représentent les facteurs optimaux des niveaux de contrôle.

Tableau 14 : Réponses pour les rapports signal/bruit pour MM.

Niveau	A Température (°C)	B pH	C Concentration (mg/L)	D Temps (min)
1	20,454	28,051	9,743	18,749
2	18,726	15,782	15,867	19,017
3	/	14,937	33,160	21,003

Les valeurs en gras représentent les facteurs optimaux des niveaux de contrôle.

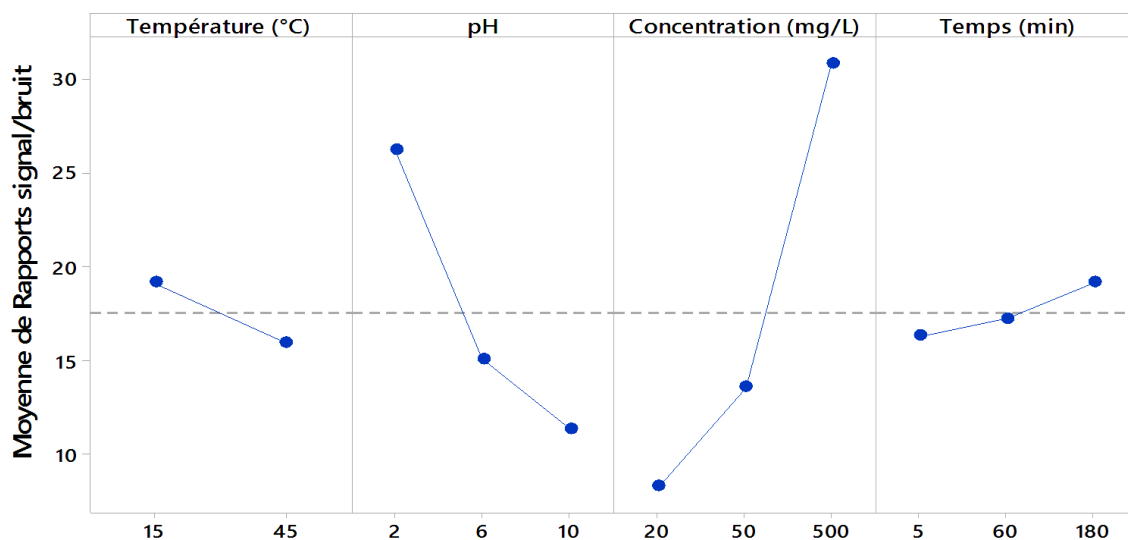


Figure 23 : Effet des facteurs de contrôle sur l’adsorption de colorant Bleu Turquoise VG pour MB.

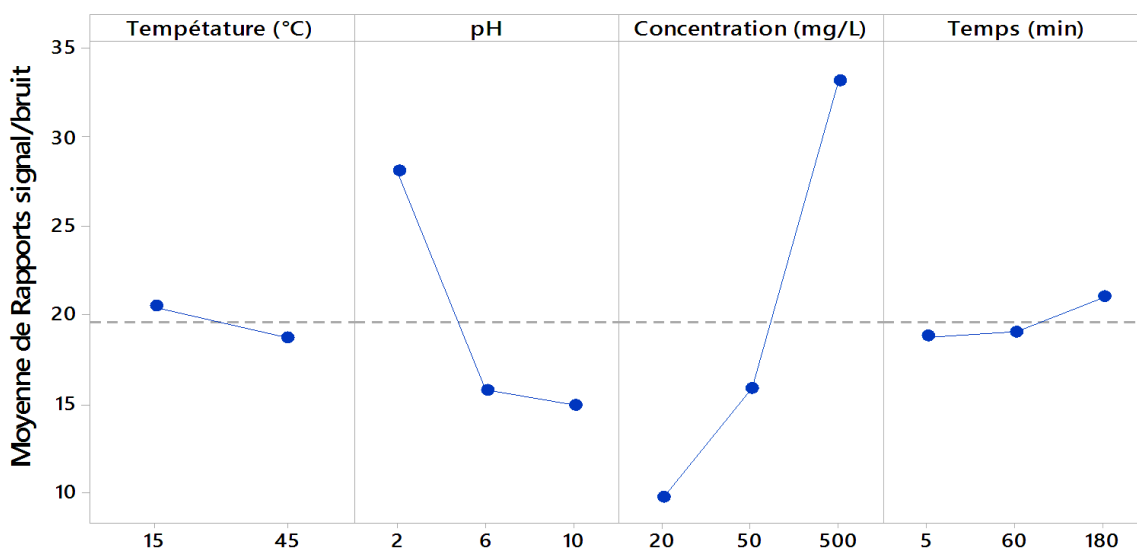


Figure 24 : Effet des facteurs de contrôle sur l’adsorption de colorant Bleu Turquoise VG pour MM.

VI.3.5. Analyse de variance ANOVA

Conformément aux travaux de Sharipo et Wilk 1965 [12], ainsi que Barman et al., 2011 [13] l’expression ANOVA ou Analyse de Variance est une méthode statistique qui est couramment appliqué pour catégoriser les variables et analyser la qualité de la conception.

Dans ce présent travail, ANOVA est mise en évidence pour déduire les facteurs de contrôle qui ont un effet marquant sur le mécanisme d'adsorption, en évaluant leur contribution individuelle. Le Tableau 15 regroupe les résultats de calcul ANOVA.

Tableau 15 : Degré de contribution.

Paramètres	Degré de contribution(%)	
	MB	MM
Température (°C)	0,86	0,56
pH	19,37	19,39
Concentration (mg/L)	67,19	68,70
Temps (min)	2,27	1,03
Erreur (%)	10,31	10,33

D'après les résultats, le degré de contribution est dans l'ordre décroissant suivant : Concentration (mg/L) > pH > Temps (min) > Température (°C), et cela est enregistré pour les deux matériaux.

En effet, la concentration initiale et le pH de la solution sont classés comme facteur qui ont un effet significatif sur les quantités adsorbées du colorant Bleu Turquoise VG. Les proportions des contributions calculées, pour la concentration initiale du colorant sont appréciables et atteintes des valeurs de 67,19 et 68,70 % respectivement pour le matériau brut et modifié. De même, le pH de la solution intervient légèrement dans l'élimination du colorant Bleu Turquoise VG, et sa contribution a été quantifiée à 19,37 et 19,38 % respectivement pour le matériau brut et modifié. Tandis que les valeurs de contribution du temps de contact et de la température ont été trouvées relativement faibles pour les deux matériaux, elles sont toutes inférieures à 3 %.

Aguedal et al., (2018) [14] ont rapportées cette même constatation décroissante des degrés de contribution et que les facteurs les plus importants affectant le processus d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sont : la concentration initiale et le pH de la solution. Dans le même contexte Rahmani et al., (2018) [10] rapportent les mêmes enregistrements pour l'élimination du colorant Rhodamine B et Vert Malachite sur la Zéolite.

VI.3.6. Evaluation des effets combinés des facteurs de contrôle

Au terme des résultats obtenus, il est possible d'évaluer simultanément l'effet combiné des paramètres étudiés, avec leurs niveaux de contrôle, sur la capacité d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM. Il apparait qu'une affinité remarquable régit entre les variables étudiées. Pour cela, nous avons établie des courbes en 3D où nous avons fixé sur l'axe des ordonnées la concentration initiale du colorant Bleu Turquoise VG, et substitué les autres paramètres (pH, Temps et température) sur l'axe des abscisses. Les Figures 25 et 26 illustrant le tracé des courbes en 3 dimensions (3D) pour les matériaux MB et MM montrent la surface de réponse de l'effet combiné de la grandeur d'intérêt : « la capacité d'adsorption ». L'analyse des courbes, révèle que, les quantités éliminées du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale, le temps d'agitation, la température du milieu et la diminution du pH de la solution. En effet, les capacités d'adsorption importantes obtenue ont été marquées par l'effet combiné de la concentration initiale et du pH de la solution. D'après Iddou et al (2011) [15], cela peut être démontré par l'élévation des forces d'entraînement provoquées par le gradient de concentration à l'interface solide/liquide d'une part et d'autre part par la forte attraction électrostatique entre la surface des biomatériaux protonés, favorisé dans la gamme du pH acide, et le caractère anionique du colorant Bleu Turquoise VG. Quant à l'effet du temps de contact le ralentissement apparent du taux d'adsorption indique l'atteinte de l'équilibre et mène à la saturation des supports adsorbants [2], [16].

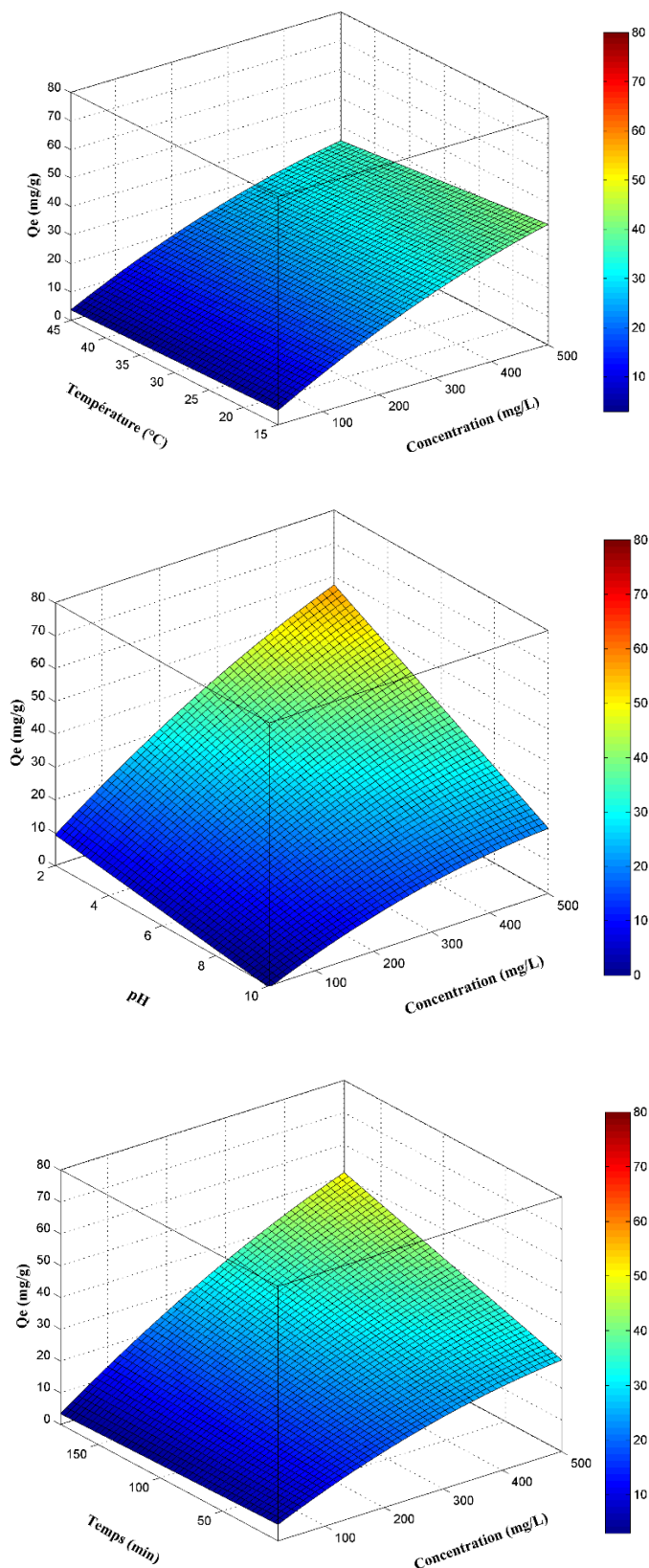


Figure 25 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur la performance de MB

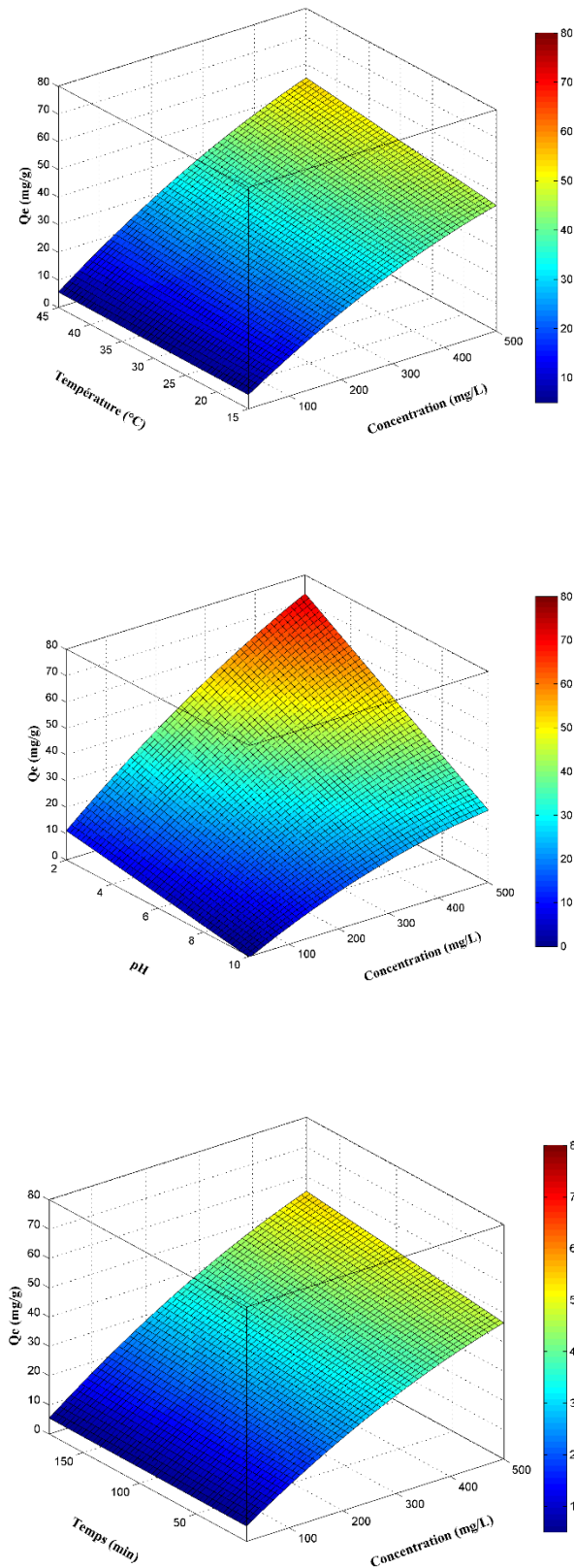


Figure 26 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur la performance de MM

VI.3.7. Confirmation des résultats par la méthode de Taguchi

Afin de valider les estimations prédictives des quantités adsorbées, des tests de confirmation des facteurs de contrôle doivent être réalisés à des niveaux optimaux [17]. Le calcul des quantités adsorbées du colorant Bleu Turquoise VG sur MB et MM est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_{e-opt} = m_t + \sum_{i=1}^n (n_i - m_t) \quad (\text{Eq. 23})$$

Où

- m_t ; indique la moyenne de l'ensemble des valeurs de Q_e obtenues à partir de l'étude expérimentale (Tableaux 16 et 17),
- n_i représente les valeurs moyennes du niveau optimale et
- n le nombre de variables opérationnelles.

Tableau 16 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale pour MB.

Niveau	Température (°C)	pH	Concentration (mg/L)	Temps (min)
1	18,503	28,058	4,367	14,242
2	15,022	13,812	7,401	15,313
3		8,418	38,519	20,732
Delta	3,480	19,640	34,153	6,490

Tableau 17 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale pour MM

Niveau	Température (°C)	pH	Concentration (mg/L)	Temps (min)
1	19,707	36,746	5,323	18,169
2	23,365	14,672	9,156	22,331
3		13,190	50,128	24,108
Delta	3,658	23,556	44,805	5,938

Le Tableau 18 récapitule, la comparaison entre les résultats expérimentaux avec les valeurs prédites obtenues par la méthode de Taguchi. D'après les résultats illustrés, les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont modérément proches les unes des autres. Pour des analyses statistiques fiables, les valeurs d'erreur doivent être inférieures à 20% [18]. Bien que le pourcentage d'erreur calculé dans le cas du matériau brut soit supérieur à celui du matériau modifié, mais il est dans les limites acceptables. Par conséquent, les résultats obtenus à partir des tests de confirmation reflètent une optimisation réussie.

Tableau 18 : Comparaison entre les résultats expérimentaux avec les valeurs prévisionnelle de la méthode de Taguchi.

Biomatériaux	Optimum	Q_e-Exp	Q_e-Pred	Erreur (%)
MB	A1 B1 C3 D3	71,73	55,524	22,59
MM	A1 B1 C3 D3	79,04	64,30	18,64

VI.3.8. Intervalle de confiance

Par définition, l'intervalle de confiance « C.I » est la marge d'erreur dans laquelle est supposé que la valeur expérimentale soit incluse. De même, l'intervalle de confiance permet d'évaluer la précision d'une optimisation statistique réalisé sur une étude donnée [19]. En effet, les équations 09 et 10 ont été exploitées dans la spécification de l'intervalle de confiance pour les quantités d'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG prédites par la méthode de Taguchi :

$$CI_{Q_e} = \pm \sqrt{F_{\alpha,1,f_e} V_e \left[\frac{1}{N_{eff}} + \frac{1}{R} \right]} \quad (\text{Eq. 24})$$

Avec $F_{\alpha,1,f_e}$: la valeur F à un niveau de confiance 95%, α : le niveau de signification, f_e : l'erreur du degré de liberté, V_e : l'erreur de la variance, N_{eff} : le nombre effectif de réplifications et R : le nombre de réplifications des expériences de confirmation.

$$N_{eff} = \frac{N}{1+T_{dof}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Avec N : le nombre total d'expériences et T_{dof} : le degré total de liberté des variables opérationnelles.

Tableau 19 : Résultats de calcul de l'intervalle de confiance des valeurs prédites par la méthode de Taguchi.

Paramètre	MB	MM
<i>F</i>	0,41	0,41
<i>V_e</i>	65,96	111,35
R	3	3
N	18	18
T_{dof}	7	7
<i>N_{eff}</i>	2,25	2,25
CI	4,59	5,96
Prédites	55,52	64,30
-	50,94	58,35
+	60,11	70,26

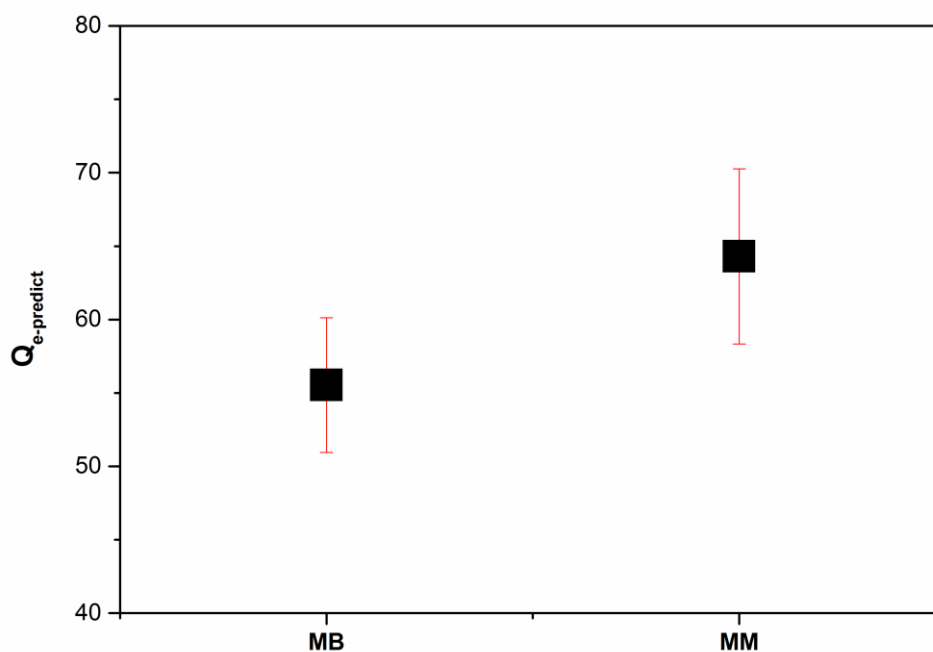


Figure 27 : Représentation graphique des intervalles de confiance des valeurs prédites par la méthode de Taguchi.

D'après la Figure 27 et les résultats rassemblés dans le Tableau 19, on constate que les valeurs prévues par la méthode de Taguchi sont bien situées dans les limites de l'intervalle de confiance avec des écarts de 4,59 et 5,96 mg/g respectivement pour MB et MM. Ce qui confirme encore la fiabilité de cette technique dans la planification expérimentale dans le domaine de la dépollution par adsorption sur divers matériaux.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Chergui, A. Iddou, H. Hentit, A. Aziz, and J. C. Jumas, “Biosorption of textile dye red bemacid ETL using activated charcoal of grape marc (Oenological by-product),” *Key Eng. Mater.*, vol. 800 KEM, pp. 151–156, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.800.151.
- [2] M. El Haddad, A. Regti, R. Slimani, and S. Lazar, “Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 717–724, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.038.
- [3] B. Mahjoub, M. C. Ncibi, and M. Seffen, “Adsorption d’un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel : les fibres de *Posidonia oceanica* (L.) Delile,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 86, no. February, pp. 23–29, 2008, doi: 10.1002/cjce.20005.
- [4] H. Eroglu, S. Yapici, C. Nuhoglu, and E. Varoglu, “An environmentally friendly process ; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 607–617, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.076.
- [5] A. Iddou and M. S. Ouali, “Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 66, no. 2, pp. 240–245, 2008, doi: 10.1016/j.colsurfb.2008.06.018.
- [6] M. El Haddad, R. Mamouni, N. Saffaj, and S. Lazar, “Removal of a cationic dye - Basic Red 12 - from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal,” *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 48–54, 2012, doi: 10.1016/j.jaubas.2012.04.003.
- [7] C. Djilani *et al.*, “Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 112–121, 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.025.
- [8] G. Taguchi and S. Konishi, “Taguchi Methods, orthogonal arrays and linear graphs, tools for quality American supplier institute,” *Am. Supplier Inst.*, pp. 8–35, 1987.
- [9] G. Durán-Jiménez, V. Hernández-Montoya, M. A. Montes-Morán, A. Bonilla-Petriciolet, and N. A. Rangel-Vázquez, “Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 199, pp. 99–107, 2014, doi:

- 10.1016/j.micromeso.2014.08.013.
- [10] M. Rahmani, M. Kaykhaii, and M. Sasani, "Application of Taguchi L16 design method for comparative study of ability of 3A zeolite in removal of Rhodamine B and Malachite green from environmental water samples," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 188, pp. 164–169, 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.06.070.
- [11] H. Aguedal, H. Hentit, D. R. Merouani, A. Iddou, A. Shishkin, and J. C. Jumas, *Improvement of the sorption characteristics of diatomite by heat treatment*, vol. 721 KEM. 2017.
- [12] S. S. Shapiro and M. B. Wilk, "An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)," *Biometrika*, vol. 52, no. 3/4, p. 591, 1965, doi: 10.2307/2333709.
- [13] G. Barman, A. Kumar, and P. Khare, "Removal of congo red by carbonized low-cost adsorbents: Process parameter optimization using a Taguchi experimental design," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 11, pp. 4102–4108, 2011, doi: 10.1021/je200554z.
- [14] H. Aguedal, A. Iddou, and J. Locs, *Optimization of the adsorption process of bezaktiv turquoise blue «VG» textile dye onto diatomite using the Taguchi method*, vol. 762. 2018.
- [15] A. Iddou, M. Hadj Youcef, A. Aziz, and M. S. Ouali, "Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 15, no. 1, pp. 83–88, 2011, doi: 10.1016/j.jscs.2010.10.007.
- [16] S. Achour and L. Youcef, "Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Bentonites Sodique et Calcique," *Larhyss J.*, no. 02, pp. 68–81, 2003.
- [17] D. Santra, R. Joarder, and M. Sarkar, "Taguchi design and equilibrium modeling for fluoride adsorption on cerium loaded cellulose nanocomposite bead," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 813–821, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.040.
- [18] M. H. Cetin, B. Ozcelik, E. Kuram, and E. Demirbas, "Evaluation of vegetable based cutting fluids with extreme pressure and cutting parameters in turning of AISI 304L by Taguchi method," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 17–18, pp. 2049–2056, 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.07.013.
- [19] Phillip J. Ross, *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, 2nd Editio. New York, 1996.

Chapitre V :
Elimination du
colorant Rouge
Nylosane F3GL

CHAPITRE V :

ELIMINATION DU COLORANT

ROUGE NYLOSANE F3GL

V.1. Etude de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL

Dans cette partie de notre travail, l'adsorption d'un autre colorant nommé Rouge Nylosane F3GL a été étudié sur les matériaux B et BNHC en mode batch.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans des erlenmeyers de 250mL. Plusieurs paramètres ont été optimisés tels que :

- **Dose des matériaux :** des suspensions mélangées de 0,1g du matériau et de volumes variables de solution du colorant F3GL, à une concentration initiale connue, ce qui donnerait un ratio entre solide/solution de 0,5 – 1 – 2,5 – 5 – et 10 g/L. La suspension a été agitée à 400 rpm pendant 1 heure, puis centrifugée. Les concentrations résiduelle du colorant F3GL à l'équilibre ont été mesurées à 550 nm par un spectrophotomètre UV-Visible (JASCO V-700).
- **Concentration initiale :** l'effet de ce paramètre a été est réalisé à différentes températures (298, 303 et 313 K). Dans des erlenmeyers de 250 mL nous ajoutons une quantité (g) de matériaux qui correspondrait au ratio solide/solution optimisé précédemment. Les concentrations initiales du colorant F3GL étudiées sont de : 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400 et 500mg/L.
- **Temps de contact :** l'étude cinétique a été réalisée afin de déterminer le temps d'équilibre. Pour cela, nous avons utilisé le ratio solide/solution, préalablement déterminé pour deux concentrations initiales du colorant F3GL 25 et 50mg/L. Les suspensions sont agitées à 400 rpm et des prises d'essais sont prélevées pour analyse à différents intervalles de temps : 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 et 360 minutes.

V.2. Effet des paramètres d'adsorption

V.2.1. Effet de la dose des matériaux

La Figure 28 montre l'effet de la dose sur la quantité du colorant adsorbé à l'équilibre. On a observé que la quantité du colorant Rouge Nylosane F3GL éliminée variait avec la dose du matériau. La capacité d'adsorption a diminué de 10 à 5,89 mg/g pour B et de 10 à 8,98 mg/g pour BNHC pour une augmentation de la dose de l'adsorbant de 0,5 à 10 g/L.

Ceci est en relation avec le taux de transfert du colorant Rouge Nylosane F3GL sur les surfaces des matériaux qui diminue avec l'augmentation de la dose des matériaux [1-3]. Cependant, la diminution de la capacité d'adsorption aux doses des matériaux plus élevées peut être attribuée à un chevauchement ou à une agrégation des sites d'adsorption à la surface des matériaux [4]. Cet effet se traduit par une diminution de la surface spécifique disponible pour le colorant [5], ce qui limite l'efficacité d'interaction du colorant F3GL avec les groupements réactifs.

On note que le matériau traité par le procédé mixte (chimique et thermique) BNHC est plus efficace que le matériau non traité (B).

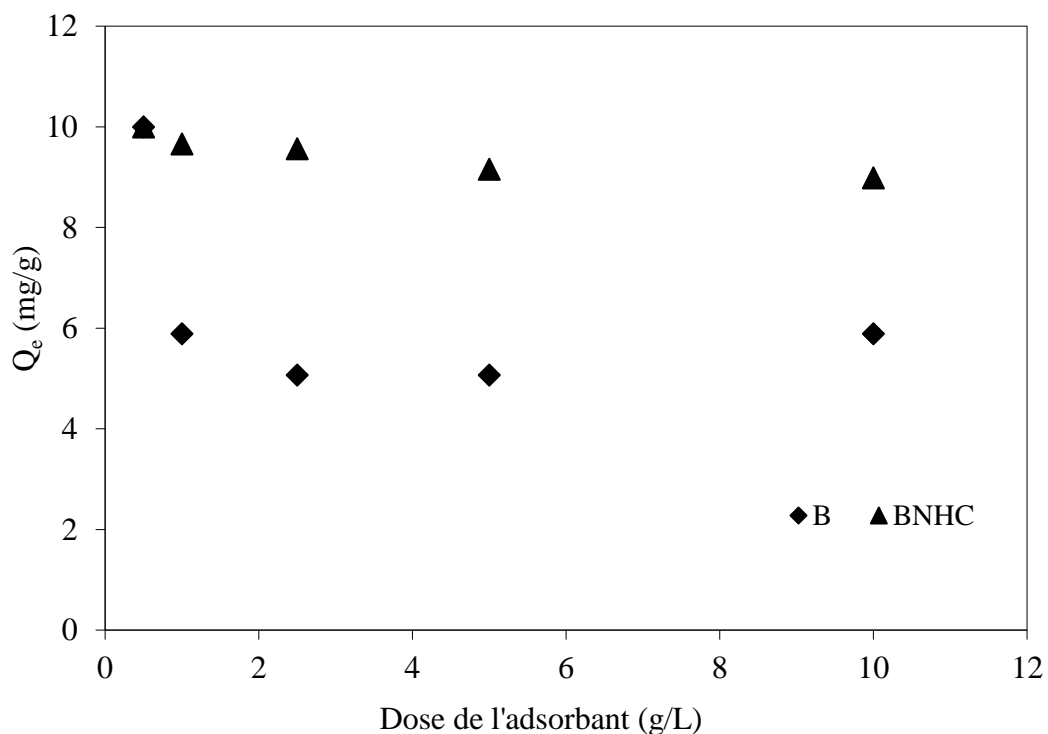


Figure 28 : Effet de la dose de B et de BNHC sur l'élimination du colorant F3GL.

V.2.2. Effet de la concentration initiales sur le temps d'équilibre

D'après Figure 29, il a été observé que l'efficacité d'élimination du colorant F3GL augmente avec l'augmentation du temps de contact et ceci pour toutes les concentrations initiales du colorant F3GL testées. Nous notons d'une part que la concentration initiale du colorant F3GL n'affecte pas la cinétique et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en F3GL.

L'augmentation de la capacité d'adsorption est due à l'augmentation des forces motrices avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant F3GL [5], ce qui conduit probablement à des fortes interactions entre le colorant et la surface des matériaux [6]. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que plus la concentration de F3GL augmente, plus le nombre de molécules en solution augmente, ce qui conduit à un gradient de concentration élevé à l'interface solide/liquide augmentant de ce fait les forces d'entraînement des molécules du colorant F3GL vers les sites actifs situés à l'intérieur des matériaux [7], [8]. En effet, à une concentration plus faible les sites d'adsorption disponibles diminuent et donc la capacité d'adsorption du colorant dépend de la concentration [9].

On note également une diminution significative de la tendance d'élimination du colorant F3GL avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale, cela est due à l'occupation progressive des sites actifs, ce qui explique le ralentissement de la capacité d'adsorption, entraînant par la suite la saturation des matériaux [10], [11]. Au vu de ces résultats obtenus, il apparaît que le temps de saturation est atteint au bout de cinq heures (300 min) pour tous les matériaux testés. En revanche, on note que le BNHC est le plus efficace, cela est dû au traitement spécifique effectué.

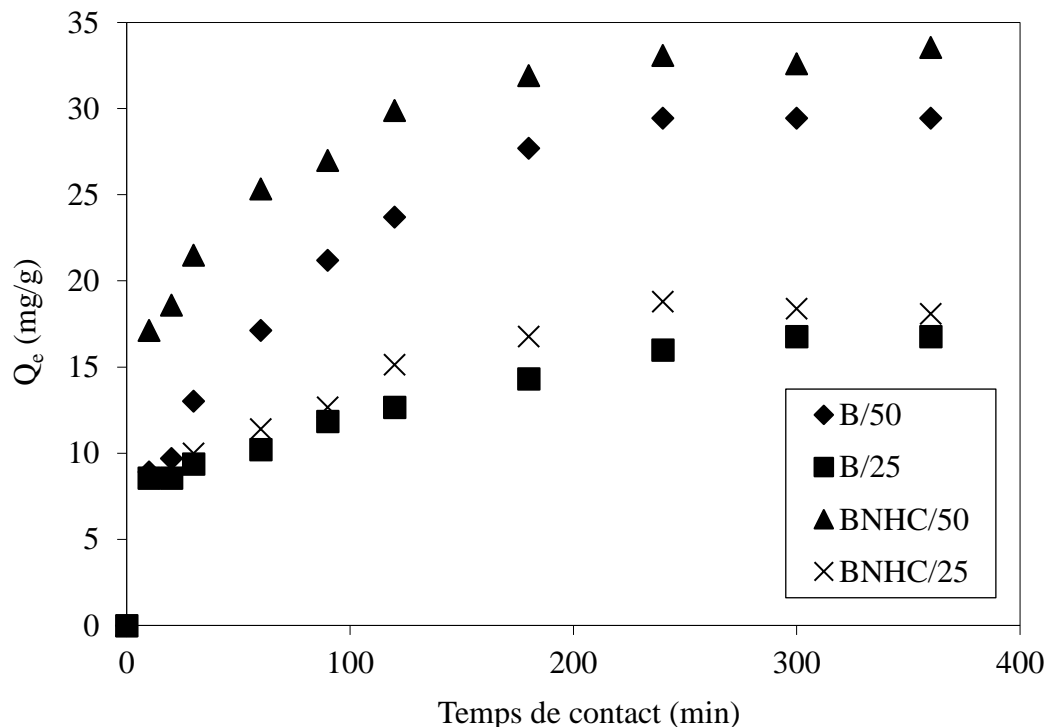


Figure 29 : Cinétique d'élimination du colorant F3GL à différentes concentrations.

V.2.3. Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL

Les isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 25, 30 et 40°C par les boues traitées sont présentées dans les Figures 30, 31 et 32. Les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation de la température, quel que soit l'adsorbant. À titre indicatif, BNHC adsorbe 289,93 ; 349,10 et 377,04 mg/g à 25, 30 et 40°C respectivement. Le mécanisme d'interaction entre les boues traitées et le colorant F3GL est de nature endothermique.

Afin de mieux comprendre et décrire le mécanisme d'adsorption des molécules du colorant F3GL sur la surface des boues traitées, des isothermes d'adsorption à l'équilibre ont été établies en utilisant le modèle de Langmuir. La régression linéaire est couramment utilisée, et l'applicabilité des équations isothermes est comparée en jugeant le coefficient de corrélation R^2 (Figures 33, 34 et 35). Le modèle isotherme de Langmuir est basé sur l'hypothèse que l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la couverture de surface où l'adsorption se produit sur des sites localisés sans interaction entre les molécules d'adsorbat. L'adsorption maximale se produit lorsque la surface est recouverte d'une monocouche d'adsorbat [12].

Les constantes de Langmuir estimées et les coefficients de corrélation associés, pour les quatre systèmes étudiés, sont répertoriés dans le Tableau 20. Comme on le voit clairement, les données d'équilibre obtenues suivent parfaitement le modèle de Langmuir. La valeur des coefficients de corrélation sont entre (0,97 et 0,99) indiquant qu'il y a un bon accord entre les données expérimentales et l'isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale est obtenue par le matériau BNHC qui donne une valeur de 434,78 mg/g. Cela confirme que les différents traitements appliqués augmentent significativement les propriétés d'adsorption des boues utilisées. En effet, à 25°C, la capacité des boues passe de 117,65 mg/g à 294,12 mg/g dans le cas du traitement mixte des boues (BNHC). Les capacités enregistrées dans les cas des matériaux BC et BNH sont respectivement de 188,68 et 232,56 mg/g à la même température (25°C).

Tableau 20 : Équations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL par les boues non modifiées et modifiées.

T (°C)	b (L/mg)	Q _{max} (mg/g)	R ²
B			
25	0,0144	117,65	0,981
30	0,0272	119,05	0,997
40	0,0240	169,49	0,994
BC			
25	0,0339	188,68	0,976
30	0,0473	212,76	0,981
40	0,0457	243,90	0,991
BNH			
25	0,0127	232,56	0,993
30	0,0163	250,00	0,984
40	0,0156	294,12	0,991
BNHC			
25	0,0359	294,12	0,938
30	0,0502	384,61	0,998
40	0,0505	434,78	0,992

Ces valeurs montrent clairement que les boues ayant subi le traitement mixte présentent d'une part, une meilleure affinité vis-à-vis du polluant F3GL pris comme modèle dans notre étude, et d'autre part, cette affinité est particulièrement importante lorsque la température de la suspension augmente. Les meilleurs résultats sont obtenus à 40°C avec une capacité d'adsorption de 434,78mg/g. Cette valeur est 2,5 plus importante que la capacité obtenue par les boues non traitées à cette même température d'adsorption.

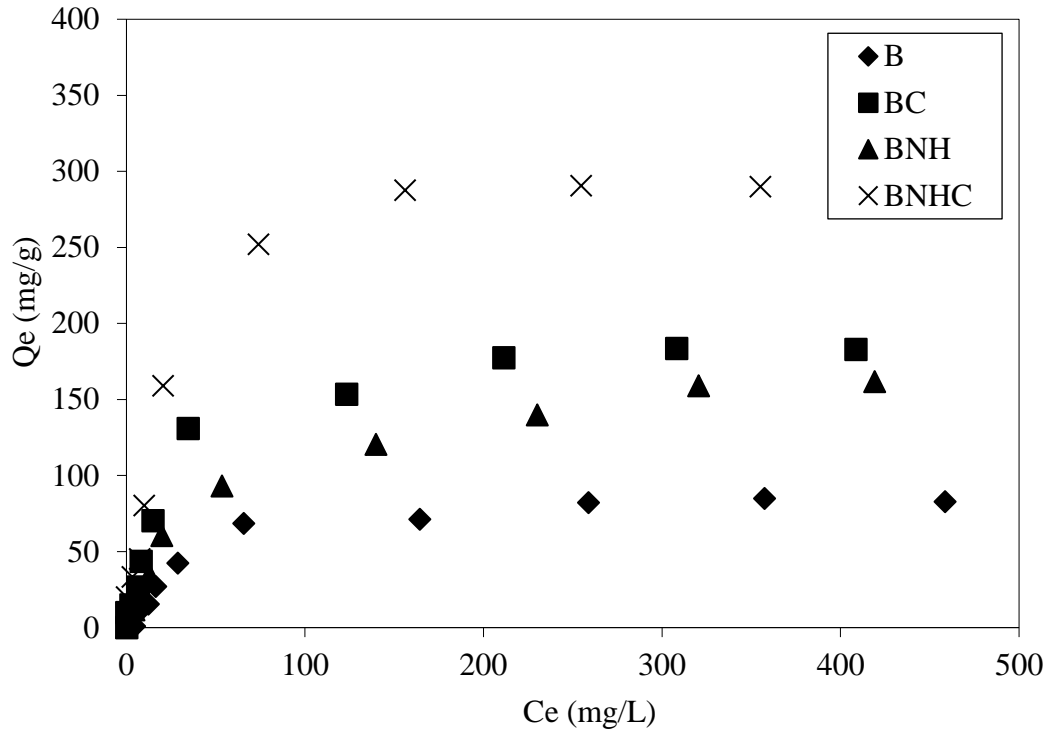


Figure 30 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 25°C.

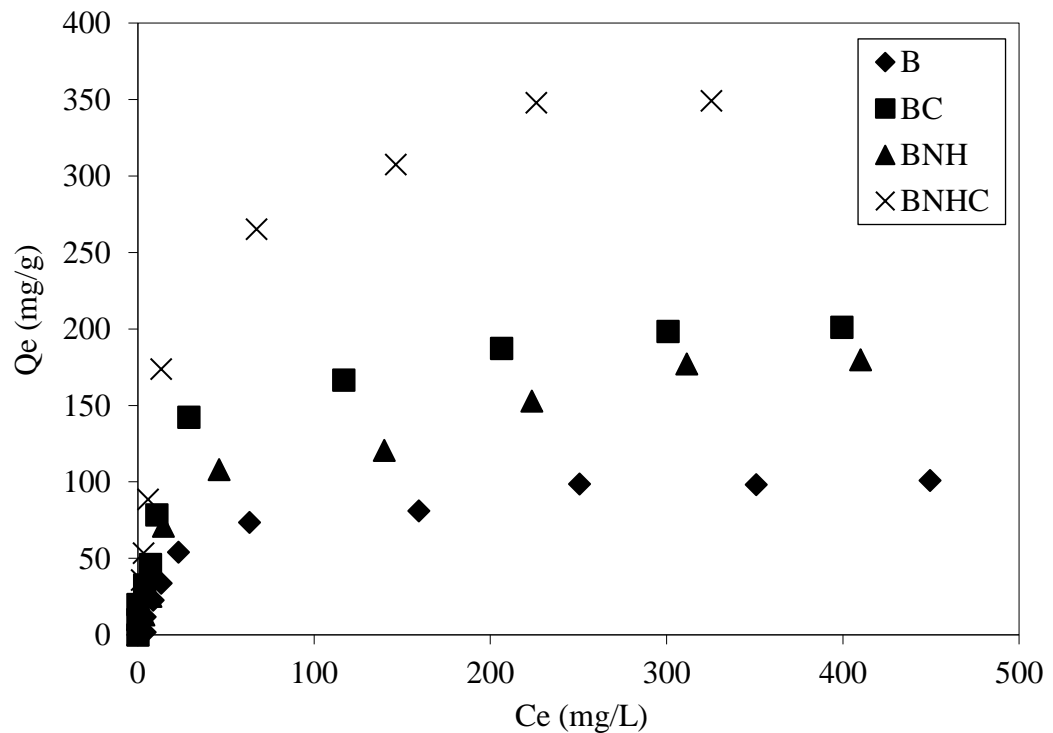


Figure 31 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 30°C.

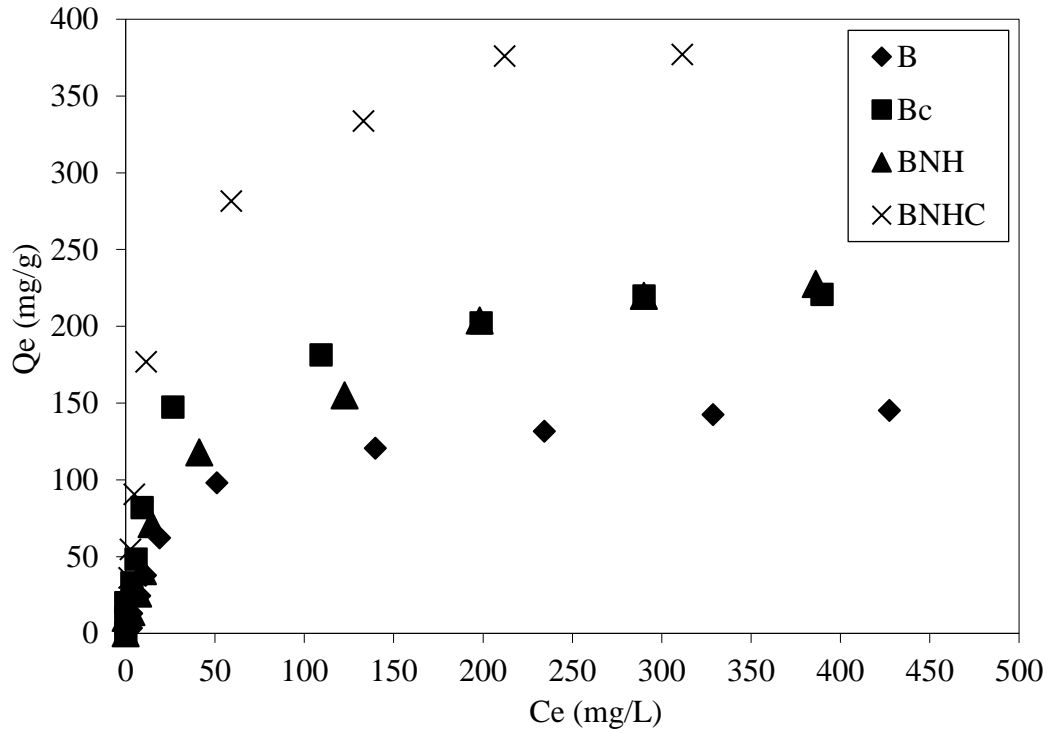


Figure 32 : Isothermes d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL à 40°C.

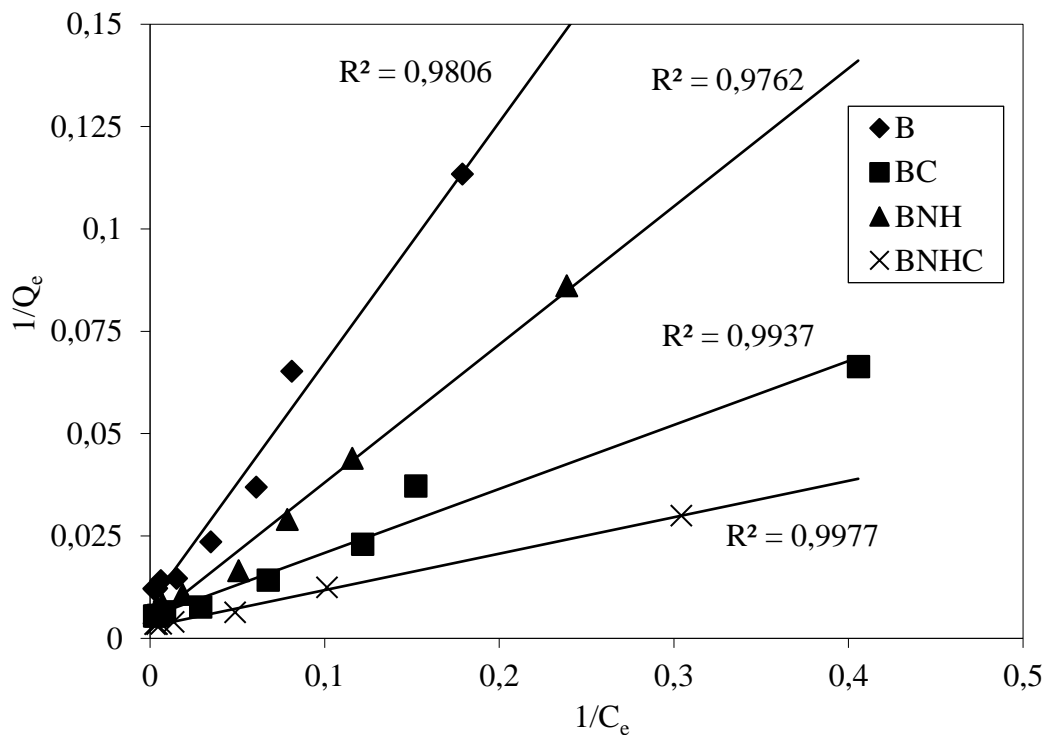


Figure 33 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 25°C.

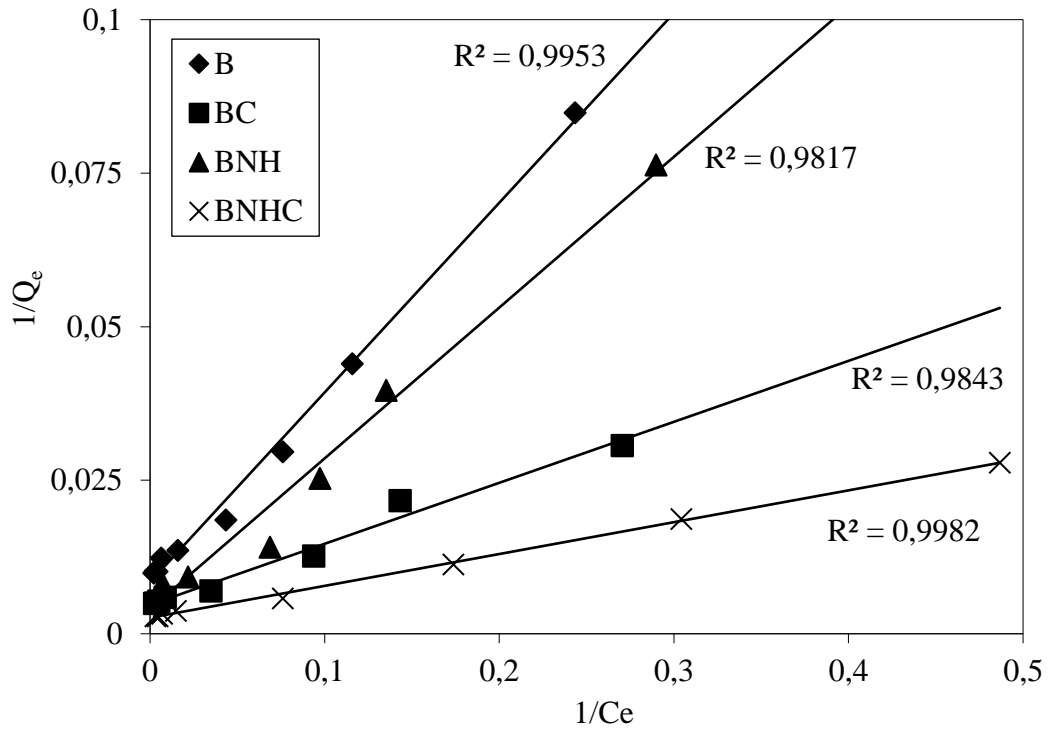


Figure 34 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 30°C.

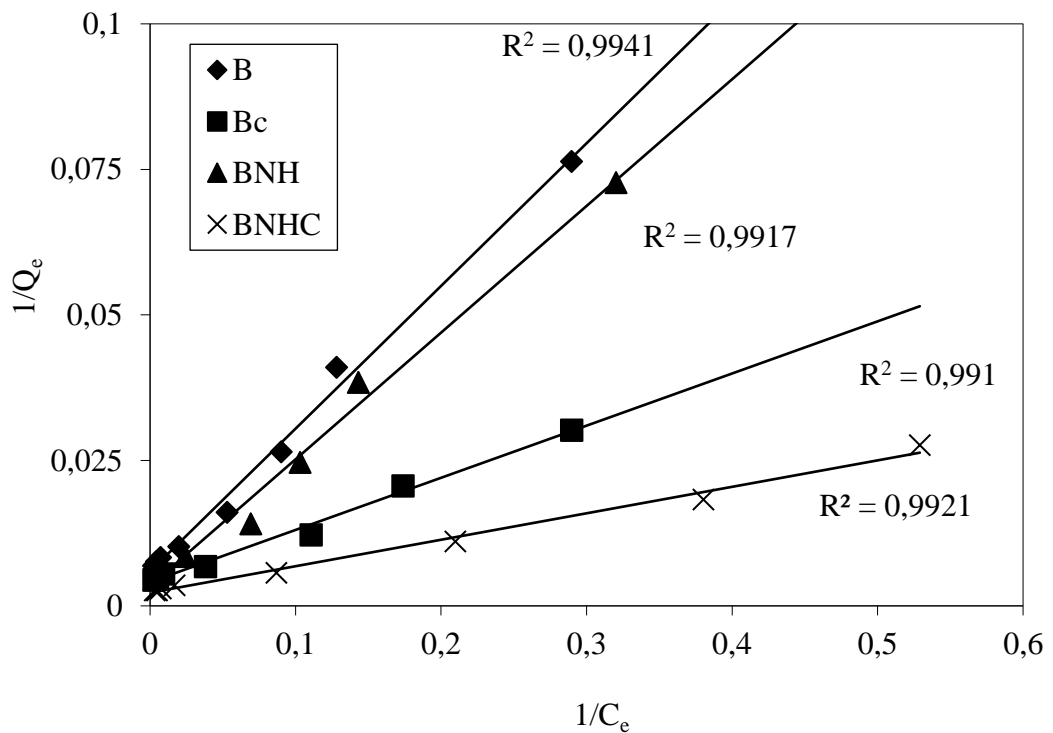


Figure 35 : Représentation de l'isotherme de Langmuir à 40°C.

V.2.4. Comparaison les capacités d'absorption avec différents adsorbants

La comparaison de nos résultats avec d'autres études citées dans la littérature [13], [14], [15] montre que, les quantités adsorbées par les boues traitées sont parfois supérieures ou dans le même ordre que celles obtenues par les autres.

Nos résultats peuvent suggérer que la boue qui a subi un traitement mixte (BNHC) ont une surface spécifique très importante, ce qui reflète une plus grande affinité envers le polluant organique considéré dans notre cas.

Tableau 21 : Comparaison des données obtenues avec d'autres études.

Etude	Polluant	Temps d'équilibre	Adsorbant	Q _e (mg/g)
Choy et al. 1999 [13]	Blue (RAWL)	21 jours	Charbon	100.9
	Rouge (AR114)	21 jours	Charbon	101.0
	Jaune (AY)	21 jours	Charbon	128.8
Tsai et al. 2004 [14]	Orange 51	10 heures	Argile activée	8.45
Bouberka et al. 2005 [15]	Jaune Supranol (4GL)	30 minutes	Bentonite	63.93
		15 minutes	Bentonite modifiée	111.11
Présente étude	Rouge Nylosane (F3GL)	4 heures	B	117.65
			BC	188.68
			BNH	232.56
			BNHC	294.12

V.2.5. Etude thermodynamique

A partir des données expérimentales obtenues, dans cette partie de notre travail, l'étude de l'effet de la température nous a permis de calculer les paramètres thermodynamiques de chaque système en utilisant les deux relations suivantes [16] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{Eq. 26}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \tag{Eq. 27}$$

Où :

- ΔG° : énergie libre (kJ/mol),
- ΔH° : Enthalpie (kJ/mol),
- ΔS° : Entropie (J/mol/K),
- R : Constante universelle des gaz (8,314 kJ / mol),
- T : Température en kelvin (K),
- K_d : coefficient de distribution, défini par l'équation :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq. (28)}$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° pour chaque matériau ont été calculées respectivement à partir de la pente et de l'interception à l'origine de la courbe de Van't Hoff de $\ln(K_d) = f(1/T)$.

Tableau 22: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL.

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (kJ/mol)		
		298 K	303 K	313 K
B				
40,35	189,00	-15,97	-16,91	-18,81
BC				
5,42	82,88	-19,28	-19,69	-20,52
BNH				
22	133,70	-17,84	-18,51	-19,85
BNHC				
29,05	158,78	-18,26	-19,06	-20,65

A partir des résultats présentés dans le Tableau 22, on constate que tous les systèmes ont présenté des valeurs négatives d'énergie libre (ΔG°) qui indiquent la faisabilité du procédé et la nature spontanée de l'adsorption du F3GL sur les boues traitées. On note également que l'augmentation de la température de 25 à 40°C est accompagnée d'une diminution des valeurs d'énergie libre confirmant ainsi que la réaction d'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL est favorisée à haute température. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [17], [18] dans le cas de l'adsorption des polluants organique spécifiquement les colorants.

Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH°) confirment la nature endothermique de l'adsorption du F3GL sur différents matériaux, tandis que celles de l'entropie (ΔS°) reflètent l'augmentation de l'aspect aléatoire du système à l'interface solide/solution lors de l'adsorption du F3GL sur la surface des boues traitées.

L'énergie libre ΔG° peut nous donner une idée sur la nature des liaisons formées au cours de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL. En effet, la chimisorption a une énergie d'adsorption comprise entre 80 et 400 kJ/mole, tandis que la physisorption a une énergie comprise entre 0 et -20 kJ/mole [19]. Puisque toutes les valeurs de ΔG° sont inférieures à -20 kJ/mol, le processus d'adsorption du colorant F3GL sur la surface des boues pourrait être de nature physique. Des résultats similaires quant aux valeurs de ΔG° ont été rapportées dans la biosorption des colorants anioniques et cationiques en utilisant d'autres adsorbants [20]–[22].

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. V. Kumar, S. Sivanesan, and V. Ramamurthi, “Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling,” *Process Biochem.*, vol. 40, no. 8, pp. 2865–2872, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.007>.
- [2] Y.-H. Li *et al.*, “Physico-chemical characteristics and lead biosorption properties of *Enteromorpha prolifera*,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 85, no. 2, pp. 316–322, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.003>.
- [3] E. Daneshvar, M. Kousha, M. Jokar, N. Koutahzadeh, and E. Guibal, “Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 204–206, pp. 225–234, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.090>.
- [4] M. Kousha, E. Daneshvar, M. S. Sohrabi, M. Jokar, and A. Bhatnagar, “Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*,” *Chem. Eng. J.*, vol. 192, pp. 67–76, 2012, doi: [10.1016/j.cej.2012.03.057](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.057).
- [5] S. T. Akar, A. S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, and Z. Kaynak, “Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste,” *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 757–761, 2009, doi: [10.1016/j.desal.2008.09.012](https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.09.012).
- [6] E. Daneshvar, M. Kousha, M. S. Sohrabi, A. Khataee, and A. Converti, “Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 297–306, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.074>.
- [7] T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, and S. T. Akar, “Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 2–3, pp. 1134–1141, 2009, doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.07.084](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.084).
- [8] B. M. et M. S. Mohamed Chaker Ncibi, “Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile,” *Rev. des Sci. l’eau / J. Water*, vol. 21, no. April, pp. 441–449, 2008, doi: [10.7202/019166ar](https://doi.org/10.7202/019166ar).

- [9] M. El Haddad, A. Regti, R. Slimani, and S. Lazar, "Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 717–724, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.038.
- [10] N. Yeddou-Mezenner, "Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste," *Desalination*, vol. 262, no. 1, pp. 251–259, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.023>.
- [11] S. V. Bhat, J. S. Melo, B. B. Chaugule, and S. F. D'Souza, "Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga," *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 628–635, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.042.
- [12] A. Kurniawan and S. Ismadji, "Potential utilization of *Jatropha curcas* L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, no. 5, pp. 826–836, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.001>.
- [13] K. K. H. Choy, G. McKay, and J. F. Porter, "Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 27, no. 1, pp. 57–71, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00085-8).
- [14] W. T. Tsai, C. Y. Chang, C. H. Ing, and C. F. Chang, "Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, no. 1, pp. 72–78, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.072>.
- [15] Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, and Z. Derriche, "Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays," *J. Hazard. Mater.*, vol. 119, no. 1, pp. 117–124, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.026>.
- [16] H. Aguedal, A. Iddou, A. Aziz, A. Shishkin, J. Ločs, and T. Juhna, "Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1647-5.
- [17] T. Akar, B. Anilan, A. Gorgulu, and S. T. Akar, "Assessment of cationic dye biosorption characteristics of untreated and non-conventional biomass: *Pyracantha coccinea* berries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2, pp. 1302–1309, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.011>.
- [18] M. El Haddad *et al.*, "Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 2, pp. 533–540, 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.002.

- [19] Z. Bekçi, Y. Seki, and L. Cavas, "Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2, pp. 1454–1460, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.125>.
- [20] N. M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, and C. Lan, "Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *Desalination*, vol. 268, no. 1, pp. 117–125, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007>.
- [21] N. Caner, I. Kiran, S. Ilhan, and C. F. Iscen, "Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 279–284, 2009, doi: [10.1016/j.jhazmat.2008.09.108](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.108).
- [22] A. Altınışık, E. Gür, and Y. Seki, "A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1, pp. 658–664, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.053>.

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre étude est basée sur la mise en évidence de l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que : le rapport solide/liquide (la dose de l'adsorbant), le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale et la température du milieu réactionnel, sur l'élimination d'un colorant textile le Bleu Turquoise VG sur les déchets d'amande, et le Rouge Nylosane F3GL sur les boues issues de l'épuration des eaux d'une laiterie.

D'après les résultats de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG, on constate que l'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes d'agitation quel que soit le paramètre étudié. En revanche le taux d'adsorption augmente significativement avec l'augmentation de la concentration initiale par l'augmentation des forces d'entraînement dues au gradient de concentration, du rapport S/L, par l'accroissement des sites actifs et de la température du milieu en apportant un apport énergétique supplémentaire. La modélisation des résultats des cinétiques d'adsorption des différents paramètres a été bien décrite par le modèle pseudo 2^{ème} ordre. L'étude thermodynamique permet de dire que l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur les MB et MM est : l'enthalpie libre indique un processus spontané et favorable à haute température. L'enthalpie montre que l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG sur les deux matériaux est un processus endergonique régi par des réactions de type physique. L'entropie indique un désordre à l'interface au cours de l'adsorption des molécules du colorant Bleu Turquoise VG sur la surface de MB et MM.

La mise en œuvre d'un plan d'expérience a pour opportunité de permettre un raccourci de manipulations à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés. Actuellement, cette technique est un outil efficace et logique pour déterminer les paramètres de contrôle optimaux dans le domaine de traitement des eaux colorées. Le plan d'expérience réalisé par l'application de la méthode de Taguchi a abouti à une conception de matrice orthogonale servant à une évaluation considérable des facteurs sélectionnés d'une part, et d'autre part minimisant le nombre d'essais expérimentaux. Le plan d'expérience a été établi pour l'adsorption du colorant Bleu Turquoise VG. Dix-huit (18) expériences ont été réalisées par trois niveaux de contrôle pour chaque paramètre.

Les résultats ont montré que la méthode Taguchi est une méthodologie fiable pour réduire les essais expérimentaux et gagner du temps.

Les expériences menées dans le cas de l'adsorption du colorant Rouge Nylosane F3GL sur les boues traitées ont montré que la boue était efficace pour éliminer ce colorant des solutions aqueuses. La capacité d'adsorption de celle-ci, vis-à-vis du colorant, est améliorée par l'activation. Les quatre systèmes étudiés ont été bien décrits par l'isotherme de Langmuir ; le processus d'activation combiné a donné un adsorbant avec la plus grande capacité d'adsorption (434mg/g), par rapport à la capacité d'adsorption de la boue sans traitement (169 mg/g) à 40°C.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la valorisation des déchets dans le domaine de la dépollution des eaux usées, avait comme objectif de mettre en exergue l'intérêt pratique et économique, que possèdent certains déchets tels que les déchets d'amande et les boues des stations d'épurations. Leur efficacité dans l'élimination d'une pollution organique permet d'ouvrir des perspectives quant à leur applicabilité sur terrains en particulier dans les industries rejetant le même type de pollution pris, dans cette étude, comme modèle.