



Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle

THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat
En Sécurité Industrielle et Environnement

**Elaboration de matériaux adsorbants pour élimination
des polluants organiques pour la protection de
l'environnement**

Présentée et soutenue publiquement le 15 avril 2024 par :
Mr BELLA Houari

Devant le jury composé de :

HASSINI Abdelatif	Professeur	Université d'Oran 2	Président
BENDAIKHA LEBSIR Hayet	Professeur	Université d'Oran 2	Directrice
HEBBAR Chafika	Professeur	Université d'Oran 2	Examinatrice
BOUNACEUR Boumediene	Professeur	Université Oran 1	Examineur
BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	USTO	Examineur

Année universitaire 2023 - 2024

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de l'Ingénierie de la Sécurité Industrielle et Développement Durable de l'institut de maintenance et de sécurité industrielle, Université Oran 2-Mohamed Ben Ahmed. Je tiens remercier Madame le Professeur Hayet BENDAIKHA, Directeur de thèse. Elle a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Elle m'a encouragé dans mes débuts incertains, dans les moments où le doute s'installe.

Je remercie chaleureusement, Madame le Professeur Zoubida LOUNIS, Directeur de laboratoire pour l'intérêt qu'elle a manifesté durant la période de la réalisation de ce travail. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma très haute considération.

Je remercie Monsieur Abdelatif HASSINI, Professeur à l'université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent à Madame Chafika HEBBAR, Professeur à l'université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed pour sa présence parmi les membres de jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Boumedienne BOUNACEUR, Professeur à l'université Oran 1-Ahmed Ben Bella et Monsieur Abdelaziz BENDRAOUA, Professeur à l'USTO-Mohamed Boudiaf, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce présent travail, aux membres du laboratoire avec qui j'ai passé des moments agréables.

Résumé :

Les polluants organiques constituent une source de pollution de l'environnement, le plus souvent issus de rejets de divers procédés industriels et peuvent être présents aussi bien dans les eaux que dans les sols. Il apparaît donc nécessaire, dans un souci de protection de l'environnement, de mettre au point des adsorbants capables de retenir et de récupérer ces produits. Dans ce contexte, les travaux de la thèse consistent à l'élaboration de matériaux biosourcés par la valorisation économique des déchets issus de la biomasse en vue de leur utilisation comme bio-adsorbants dans les traitements dépolluants des eaux industrielles des polluants organiques tels que les phénols et les colorants (Noir Eriochrome T et Bleu de méthylène) en solutions aqueuses.

Les caractérisations physico-chimiques, structurales et morphologiques ont été effectuées. L'étude de la capacité de sorption de ces bio-adsorbants, ainsi que l'influence de certains paramètres expérimentaux sur l'adsorption a été accomplie par les isothermes de Langmuir et de Freundlich et par une étude cinétique en utilisant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du phénol par les bio-charbons à base des déchets de grappe de dattes et de verveine augmente avec le temps de contact, la croissance de la dose de l'adsorbant et l'augmentation de la concentration initiale en phénol. En revanche, cette capacité diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution aqueuse et la température. La capacité d'adsorption du Noir Eriochrome T par les adsorbants à base de déchets de grappe de dattes et de verveine augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale en Noir Eriochrome T et la température. Par contre, il diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution aqueuse et la dose de l'adsorbant.

Pour l'élimination du bleu de méthylène par les adsorbants, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale en bleu de méthylène et la température et diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant.

Mots-clés : Biodégradable ; Adsorption ; polluants organiques ; Dépollution ; protection de l'environnement.

Abstract:

Organic pollutants constitute a source of environmental pollution, most often resulting from discharges from various industrial processes and can be present in both water and soil. It therefore appears necessary, in the interest of the environmental protection, to develop adsorbents capable of retaining and recovering these products. In this context, the work in this thesis consists of developing of bio-sourced materials by the economic valorization of waste from biomass thereby using them as bio-adsorbents in the depolluting treatments of industrial water from organic pollutants such as phenols and dyes (Eriochrome Black T and Methylene Blue) in aqueous solutions.

Physical-chemical, structural and morphological characterizations were carried out. The study of the sorption capacity of these bio-adsorbents, as well as the influence of certain experimental parameters on the adsorption was accomplished by the Langmuir and Freunlich isotherms and by a kinetic study using the pseudo-first and pseudo-second order.

The results show that the adsorption capacity of phenol by biochars based on date bunch and verbena wastes increases with the contact time, the increase in the dose of the adsorbent and the increase in the initial phenol concentration. However, this capacity decreases with the increase in the initial pH of the aqueous solution and the temperature. The adsorption capacity of Eriochrome Black T by adsorbents based on date bunch and verbena wastes increases with increasing contact time, the initial concentration of Eriochrome Black T and the temperature. Whereas, it decreases with the increase in the initial pH of the aqueous solution and the dose of the adsorbent.

For the removal of methylene blue, the adsorption capacity increases with increasing contact time, initial methylene blue concentration and temperature but decreases with increasing amount of adsorbent.

Keywords: Biodegradable; Adsorption; Organic pollutants; Depollution; Environmental Protection

المخلص:

تشكل الملوثات العضوية أحد مصادر التلوث البيئي، والذي ينتج في أغلب الأحيان عن التصريفات الناتجة عن العمليات الصناعية المختلفة ويمكن أن تكون موجودة في كل من المياه والتربة. لذلك يبدو من الضروري، ومن أجل حماية البيئة، تطوير مواد ماصة قادرة على إزالة هذه المنتجات واستعادتها. في هذا السياق، يتكون عمل الأطروحة من تطوير مواد ذات المصدر الحيوي من خلال التثمين الاقتصادي للنفايات من الكتلة الحيوية وبالتالي استخدامها كمواد ماصة حيوية في معالجة إزالة تلوث المياه الصناعية من الملوثات العضوية مثل الفينول والأصباغ (الإريوكروم تي الأسود والميثيلين الأزرق) في المحاليل المائية.

تم إجراء الخصائص الفيزيائية والكيميائية والهيكلية والمورفولوجية لهذه المواد الحيوية. تم إجراء دراسة القدرة الامتصاصية لهذه الممتزات وكذلك تأثير بعض العوامل التجريبية على الامتزاز باستخدام معادلات لانجميور وفرينيليش والدراسة الحركية باستخدام معادلات الرتبة الأولى والرتبة الثانية الزائفة.

أظهرت النتائج أن قدرة امتزاز الفينول بواسطة الفحم الحيوي المستخرج من مخلفات عنقود التمر ونبات رعي الحمام تزداد مع زمن التلامس، زيادة جرعة المادة المازة وزيادة تركيز الفينول الأولي. ومع ذلك، فإن هذه السعة تتناقص مع زيادة الرقم الهيدروجيني الأولي للمحلول المائي ودرجة الحرارة. إن قدرة الامتزاز للإريوكروم بلاك تي بواسطة المواد الممتزة المعتمدة على مخلفات عبق التمر ونبات رعي الحمام تزداد مع زيادة زمن التلامس، التركيز الأولي للإريوكروم بلاك تي ودرجة الحرارة. حيث أنه يتناقص مع زيادة الرقم الهيدروجيني الأولي للمحلول المائي وجرعة المادة المازة.

بالنسبة لإزالة أزرق الميثيلين، تزداد قدرة الامتزاز مع زيادة وقت التلامس، التركيز الأولي لأزرق الميثيلين ودرجة الحرارة ولكنها تتناقص مع زيادة كمية المادة المازة.

الكلمات المفتاحية: قابلة للتحلل؛ الامتزاز؛ الملوثات العضوية؛ إزالة التلوث؛ حماية البيئة.

Table des matières

Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	VIII
Symboles et abréviations	IX
Introduction générale.....	2

Chapitre I: Généralités sur les polluants organiques

I.1 Les phénols.....	8
I.1.1 Généralités.....	8
I.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	9
I.1.3 Origine.....	9
I.1.4 Utilisation.....	10
I.1.5 Toxicité du phénol.....	10
I.1.5.1 Toxicité aiguë	10
I.1.5.2 Chronique.....	11
I.2 Les colorants.....	11
I.2.1 Historique des colorants.....	11
I.2.2 Définitions.....	11
I.2.3 Classification des colorants.....	12
I.2.3.1 Classification chimique des colorants.....	12
I.2.3.2 Classification tinctoriale.....	16
I.2.4 Impact environnementaux aux des colorants.....	19

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1 Généralités sur les matériaux poreux.....	23
II.2 Le charbon actif	23

II.2.1 Procédés de fabrication du charbon actif	24
II.2.2 Les différentes formes du charbon actif	26
II.2.3 Propriétés physico-chimiques et caractérisation.....	28
II.3 Adsorption.....	30
II.3.1 Définition.....	30
II.3.2 Les différents types d'adsorption.....	31
II.3.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	32
II.3.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	33
II.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
II.3.6 Cinétiques d'adsorption.....	36

Chapitre III: Matériels et méthodes

III.1 Préparation des adsorbants.....	39
III.1.1 bio-charbon à base des déchets de grappes de dattes (BDD).....	39
III.1.2 bio-charbon à base des déchets de verveines (BDV).....	40
III.2 Point de charge nulle des adsorbants BDD et BDV.....	41
III.3 Préparation des solutions.....	41
III.4 Méthodes d'analyse.....	42
III.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
III.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
III.4.3 Spectrophotométrie d'absorption (UV -Visible).....	44
III.5 Les Expériences d'Adsorption.....	46

Chapitre IV: Caractérisation des adsorbants

IV.1 Le pH de point de charge nulle (pH _{PCN}).....	49
IV.2 la surface morphologie des adsorbants.....	50

IV.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF/KBr).....	51
IV.4 Conclusion.....	53

Chapitre V: Étude de l'élimination du phénol par BDD et BDV

V.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol.....	55
V.2 Effet des solutions de pH sur l'élimination du phénol.....	57
V.3 Effet de la concentration initiale sur l'élimination du phénol.....	58
V.4 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du phénol.....	60
V.5 Effet de la température sur l'élimination du phénol.....	61
V.6 Isotherme d'adsorption.....	63
V.7 Étude cinétique.....	65
V.8 Conclusion.....	67

Chapitre VI: Étude de l'élimination des colorants par BDD et BDV

VI.1 Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM.....	69
VI.2 Effet du pH de solution sur l'élimination du NET et du MB.....	71
VI.3 Effet de la concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM.....	73
VI.4 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du NET et du BM.....	74
VI.5 Effet de la température sur l'élimination du NET et du BM.....	76
VI.6 L'isotherme d'adsorption.....	77
VI.7 Étude cinétique.....	80
VI.8 Conclusion.....	83
Conclusion générale et Perspective.....	85
Références bibliographiques	89

Liste des figures

Chapitre I: Généralités sur les polluants organiques

Figure I.1	: Structure chimique du phénol.....	9
Figure I.2	: Structure d'un colorant azoïque.....	13
Figure I.3	: Structure d'anthraquinone.....	13
Figure I.4	: Structure de triphénylméthane.....	14
Figure I.5	: Structure d'un colorant indigoïde.....	14
Figure I.6	: Structure du xanthène.....	15
Figure I.7	: Structure d'un phtalocyanine.....	15
Figure I.8	: Structure d'un colorant nitrosé.....	16
Figure I.9	: Structure d'un colorant acide.....	16
Figure I.10	: Structure d'un colorant basique.....	17
Figure I.11	: Structure d'un colorant cuve.....	17
Figure I.12	: Structure d'un colorant directe.....	18
Figure I.13	: Structure d'un colorant mordant.....	18
Figure I.14	: Structure d'un colorant réactif.....	19
Figure I.15	: Structure d'un colorant dispersé.....	19

Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption

Figure II.1	: Schéma des réactions de carbonisation.....	24
Figure II.2	: Diagramme des étapes de production du charbon actif.....	26
Figure II.3	: Microstructure d'un charbon actif	28
Figure II.4	: Structure chimique et poreuse du charbon actif	29
Figure II.5	: Fonction de la surface d'un charbon actif.....	30
Figure II.6	: Illustration particulière de l'adsorption.....	31

Figure II.7	: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	32
-------------	--	----

Chapitre III: Matériels et méthodes

Figure III.1	: Déchets de grappes de dattes avant calcination (a) et après calcination (b).....	40
Figure III.2	: Déchets de verveines avant calcination (a), après calcination (b).....	41
Figure III.3	: Structure moléculaire du phénol.....	42
Figure III.4	: Structure moléculaire du Noir Eriochrome T.....	42
Figure III.5	: Structure moléculaire du Bleu de Méthylène.....	42
Figure III.6	: Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
Figure III.7	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
Figure III.8	: Spectrophotomètre UV-visible.....	45
Figure III.9	: Spectre visible du phénol.....	45
Figure III.10	: Spectre visible du Noir Eriochrome T.....	46
Figure III.11	: Spectre visible du Bleu de Méthylène.....	46
Figure III.12	: Procédure d'adsorption.....	47

Chapitre IV: Caractérisation des adsorbants

Figure IV.1	: Le point de charge nulle de BDD.....	50
Figure IV.2	: Le point de charge nulle de BDV.....	50
Figure IV.3	: La surface Morphologie de BDD, (a) avant l'adsorption, (b) après l'adsorption	51
Figure IV.4	: La surface Morphologie de BDV, (a) avant l'adsorption, (b) après l'adsorption.....	51
Figure IV.5	: Spectre infrarouge de l'adsorbant BDD.....	52
Figure IV.6	: Spectre infrarouge de l'adsorbant BDV.....	53

Chapitre V: Étude de l'élimination du phénol par BDD et BDV

Figure V.1	: Effet du temps de contact sur l'élimination du phénol par BDD.....	56
Figure V.2	: Effet du temps de contact sur l'élimination du phénol par BDV.....	56
Figure V.3	: Effet du pH sur l'élimination du phénol par BDD.....	57
Figure V.4	: Effet du pH sur l'élimination du phénol par BDV.....	58
Figure V.5	: Effet de concentration initiale sur l'élimination du phénol par BDD....	59
Figure V.6	: Effet de concentration initiale sur l'élimination du phénol par BDV....	59
Figure V.7	: Effet de la quantité de BDD sur l'élimination du phénol.....	60
Figure V.8	: Effet de la quantité de BDV sur l'élimination du phénol.....	61
Figure V.9	: Effet de la température sur l'élimination du phénol par BDD.....	62
Figure V.10	: Effet de la température sur l'élimination du phénol par BDV.....	62
Figures V.11	: (a) /(b), Isotherme de Langmuir/ Freundlich pour l'adsorption du phénol par BDD.....	64
Figures V.12	: (a) /(b), Isotherme de Langmuir/ Freundlich pour l'adsorption du phénol par BDV.....	64
Figures V.13	: (a) /(b), Cinétique d'adsorption du phénol sur le BDD pour le modèle Pseudo-première ordre/ Pseudo-deuxième ordre.....	66
Figures V.14	: (a) /(b) Cinétique d'adsorption du phénol sur le BDV pour le modèle Pseudo- première ordre/ Pseudo-deuxième ordre.....	66

Chapitre VI: Étude de l'élimination des colorants par BDD et BDV

Figure VI.1	: Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM sur BDD.....	70
Figure VI.2	: Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM sur BDV.....	70
Figure VI.3	: Effet du pH sur l'élimination du NET et du MB sur BDD.....	72
Figure VI.4	: Effet du pH sur l'élimination du NET et du MB sur BDV.....	72
Figure VI.5	: Effet de concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM	73

	Par BDD.....	
Figure VI.6	: Effet de concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM par BDV.....	74
Figure VI.7	: Effet de la quantité de BDD sur l'élimination du NET et du BM.....	75
Figure VI.8	: Effet de la quantité de BDV sur l'élimination du NET et du BM.....	75
Figure VI.9	: Effet de la température sur l'élimination du NET et du BM sur BDD..	76
Figure VI.10	: Effet de la température sur l'élimination du NET et du BM sur BDV..	77
Figure VI.11	: (a) et (c), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur BDD / (b) et (d), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET sur BDD.....	78
Figure VI.12	: (a) et (c), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur BDV/ (b) et (d), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET sur BDV.....	79
Figure VI.13	: (a) et (c), Cinétique d'adsorption du BM sur BDD pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre / (b) et (d), cinétique d'adsorption du NET sur BDD pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre.....	81
Figure VI.14	: (a) et (c), Cinétique d'adsorption du BM sur BDV pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre / (b) et (d), Cinétique d'adsorption du NET sur BDV pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre.....	82

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Propriétés physico-chimiques des phénols.....	9
Tableau I.2	: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	12
Tableau II.1	: Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	32
Tableau V.1	: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phénol par BDD.....	64
Tableau V.2	: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phénol par BDV.....	65
Tableau V.3	: Les modèles Pseudo-premier et pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du phénol par BDD.....	66
Tableau V.4	: Les modèles Pseudo-premier et pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du phénol par BDV.....	67
Tableau VI.1	: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET et du BM sur BDD.....	79
Tableau VI.2	: Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET et du BM sur BDV.....	80
Tableau VI.3	: Les modèles Pseudo-premier et pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du NET et du BM sur BDD.....	82
Tableau VI.4	: Les modèles Pseudo-premier et pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du NET et du BM sur BDV.....	83

Symboles et abréviations

A	:	Absorbance
BDD	:	Bio-charbon à base des déchets de grappe de dattes
BDV	:	Bio-charbon à base des déchets de verveines
BM	:	Bleu de méthylène
C	:	Concentration de la solution à analyser.
C_0	:	Concentration initiale de la solution aqueuse (mg l^{-1})
C_e	:	Concentration des polluants à l'équilibre (mg l^{-1})
C_t	:	Concentration des polluants au temps t (mg l^{-1})
DGD	:	Déchets de grappe de dattes
DV	:	Déchets de verveines
IRTF	:	Infrarouge à transformée de Fourier
I_0	:	Intensité du faisceau incident
I	:	Intensité du faisceau émergeant de la solution
IRTF /KBr	:	Infrarouge à transformée de Fourier avec bromure de potassium
K_1	:	Constante de vitesse du pseudo- première ordre (min^{-1})
K_2	:	Constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
K_F	:	Constante de la relation de Freundlich
K_L	:	Coefficient de Langmuir (l mg^{-1})
l	:	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)
m	:	Poids de l'adsorbant (g)
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
n	:	Coefficient de Freundlich.
NET	:	Noir Eriochrome T
Ppm	:	Partie par million

PCN	:	Point de charge nulle
q_e	:	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1})
q_m	:	Capacité d'adsorption à maximale (mg g^{-1})
q_t	:	Quantité adsorbée à moment t (mg g^{-1})
R	:	Rendement d'adsorption (%)
R^2	:	Coefficient de détermination
THM	:	Trihalométhanes
UV–Visible	:	Ultra -Violet Visible
λ_{max}	:	Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

Introduction générale

L'Algérie s'est engagée, depuis, dans un processus d'industrialisation sans prendre en compte les aspects environnementaux. La plupart des usines ont été implantées dans des zones vulnérables à la pollution ou aménagées sur des nappes d'eau souterraines très sensibles à la pollution. En conséquence, de nombreuses unités industrielles se trouvant en zone périphérique urbaine émettent des polluants très dangereux pour la santé publique et leurs rejets constituent une des pollutions les plus accablantes de l'environnement. Le problème des pollutions d'origine industrielle est un problème d'actualité ayant des effets néfastes sur la faune, la flore et l'homme. Les différentes origines de la pollution industrielle sont en générale de nature :

Thermique : Rejets d'eaux à température élevée (eaux de refroidissement par exemple).

Particulaire : Rejets de fines particules minérales ou organiques, insolubles.

Organique : Rejets sous forme dissoute ou solide de composés constitués de carbone lié à d'autres éléments dont l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Minéraux dissouts : Rejets de sels minéraux : composés azotés et phosphorés, chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium, de potassium ...

Toxique : Rejets de substances qui par leur persistance, leur toxicité et leur bioaccumulation présentent un risque particulier pour l'écosystème aquatique : métaux, (chrome, zinc, mercure...), phénols, hydrocarbures, colorants, pesticides...

La protection de l'environnement et de la santé des citoyens passe par la réduction et la maîtrise des rejets de substances polluantes des différents secteurs d'activité.

Les activités industrielles engendrent une grande diversité des polluants organiques qui se déversent dans les cycles des eaux tels que, les océans, les mers et fleuves. Les polluants organiques industriels y compris ceux du textile, industrie pétrolière, cosmétique, plastique, alimentaire et pharmaceutique tels que le phénol, le toluène, le furfural et les colorants (bleu de méthylène, noir Erichrome T, vert de malachite, etc.) affectent la vie humaine et l'environnement.

Ainsi, au cours de la dernière décennie, de nombreux types de recherche environnementale ont été orientés vers le traitement des eaux industrielles en utilisant différentes méthodes, y compris l'adsorption, la coagulation, le traitement électrochimique ou photochimique, l'oxydation, la floculation, l'osmose inverse, et autres [1].

On s'intéresse plus particulièrement à la transformation et à la conversion des bio-sources en vue de la valorisation économique des coproduits, de la biomasse, la minimisation des déchets, la dépollution des eaux, l'évaluation de la distribution des hydrocarbures et colorants dans les effluents liquides, avec la prise en compte de la protection de l'environnement et du développement durable. Dans ce contexte, la recherche des matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des zéolithes, algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...), constitue un important thème de recherche pour mettre en œuvre les technologies de traitements des eaux usées industrielles.

L'adsorption par les déchets agricoles est considérée comme une méthode efficace, peu coûteuse et écologique. Divers déchets agricoles ont été utilisés pour produire différents adsorbants afin de traiter les eaux usées, tels que les noyaux d'olive [2], les palmiers [3], les coques de haricots mungo [4], les coques d'arachides [5], les déchets de feuilles de thé [6], les déchets de plantes de menthe [7], les peaux de bananes [8], les glands de chêne [9] et les graines de dattes [10]. L'utilisation d'un biomatériau (biomasse) comme un adsorbant pour éliminer les polluants organiques d'une solution aqueuse est liée à la structure chimique puis les groupes fonctionnels et la teneur en carbone qui sont principalement responsables de l'adsorption [11]. La pyrolyse de la biomasse à haute température (bio-charbon) améliore l'adsorption du phénol et des colorants en solution aqueuse, grâce à sa teneur en carbone, au grand nombre de sites actifs et à la surface spécifique élevée. Par conséquent, ce bio-charbon peut être utilisé comme bio-adsorbant [12].

La productivité des fruits de dattes joue un rôle crucial dans le développement économique mondial, notamment dans les pays du Sahara. L'Algérie compte 19 millions de palmiers dattiers sur 170000 hectares, avec 800 sortes de palmiers, et produit environ 11 millions de quintal de dattes par an [13]. Les déchets de dattes sont considérés comme des déchets renouvelables et peu coûteux, ils peuvent donc être exploités comme un matériau vert pour l'adsorption organique. Les régimes de dattes vides sont les principaux déchets de dattes. Ils peuvent donc être utilisés comme bio-charbon pour traiter les eaux des polluants organiques.

La verveine est une plante connue utilisée comme médicament traditionnel pour les maladies de l'estomac et la stabilité thermique [14]. Les déchets de verveine ont été utilisés pour préparer un bio-charbon obtenu à haute température. Ce bio-charbon est considéré comme un adsorbant pour l'élimination des polluants organiques des eaux usées.

Nous nous sommes intéressés, dans cette thèse, par étudier l'élimination du composé chimique le phénol. C'est un hydrocarbure organique aromatique considéré comme l'un des plus importants polluants organiques que l'on trouve dans les industries du raffinage, de la pétrochimie et du traitement du gaz [15]. La pollution de l'eau par le phénol a un effet néfaste sur la santé humaine en causant des maladies cancérogènes et des maladies du système nerveux [16].

Le phénol est le polluant organique le plus rejeté dans les eaux industrielles par différentes industries pétrolières. De nombreux articles étudient la sorption du phénol en solution aqueuse. Lütke et al. et Mandal ont étudié l'élimination du phénol par les déchets d'écorce d'acacia noir et les feuilles de neem, respectivement [17-18]. Ainsi, Ingole et al. ont utilisé du charbon actif de peaux de banane pour adsorber le phénol [8]. Rana et al. ont utilisé des déchets de pelures d'orange et de thé pour éliminer le phénol [19].

Également, nous sommes intéressés aux colorants, considérés comme polluants organiques, généralement utilisés dans les industries du textile, du papier, de la peinture, de l'alimentation et de la coloration des différentes fins [1]. La production mondiale des colorants a été estimée à environ 1 million de tonnes par an, et des centaines de milliers de types des colorants ont été commercialisés [20]. En effet, les eaux polluées contiennent un pourcentage des colorants rejetés par les usines industrielles, qui sont très toxiques pour l'environnement, en raison de leurs structures complexes, affectant ainsi directement la santé humaine (écotoxicologie, cancérogènes et mutagènes) [21].

Le noir Eriochrome T (NET) et le bleu de méthylène (BM) sont les principaux colorants contenus dans les rejets liquides. De nombreux chercheurs ont utilisé le processus d'adsorption pour éliminer les colorants NET et BM en solutions aqueuses, comme nous les verrons dans ce qui suit : Almeida et al. ont utilisé la perlite expansée modifiée avec de l'orthophénanthroline pour éliminer le colorant NET [22]. Benallou et al. ont étudié l'adsorption du BM sur des noyaux d'olive [23]. Azlina et al. ont utilisé des fruits vides crus pour la sorption du BM [24]. Erradi et al. ont également éliminé le colorant MB en utilisant un adsorbant produit à partir de coquilles d'escargots [25].

Dans la présente étude, les bio-charbons produits à partir de grappes de dattes vides et de déchets de verveine ont été utilisés pour éliminer le phénol et les colorants NET et BM en solution aqueuse.

L'étude visait à évaluer le bio-adsorbants préparé à partir des déchets de grappes de dattes et des déchets de verveines comme des adsorbants pour l'élimination du phénol, le noir ériochrome T et le bleu de méthylène en solution aqueuse. Cette étude comprenait des paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale de colorant, la dose d'adsorbant et la température. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freunlich ont été utilisées pour déterminer la capacité maximale d'adsorption de ces adsorbants. De plus, une étude cinétique a été envisagée en utilisant les modèles de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Pour mener à bien notre étude, le manuscrit de la thèse est scindé en six chapitres différents :

Le manuscrit est entamé par une introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Une revue bibliographique, riche et variée, fait paraître l'intérêt du sujet regroupant les chapitres I et II où l'adsorption et les polluants organiques sont clairement définis.

Le chapitre III décrit le protocole expérimental suivi pour l'obtention des matériaux adsorbants. Dans ce chapitre les matériels et méthodes sont ainsi présentées.

Chapitre IV porte sur la caractérisation des adsorbants par les techniques structurales et morphologiques à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le chapitre V présente l'étude du pouvoir adsorbant des matériaux élaborés vis-à-vis du polluant hydrocarbure à savoir le phénol, complétée par les isothermes et cinétiques d'absorption.

Le chapitre VI porte sur l'étude de l'élimination des colorants par ces matériaux et accompli par les isothermes et cinétiques d'absorption.

La thèse est enfin achevée par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I:
Généralités sur les polluants organiques

Introduction

Toute substance indésirable introduite dans l'environnement est appelée "contaminant". Les dommages causés par les contaminants conduisent à la "pollution", un processus par lequel une ressource naturelle ou artificielle est rendue impropre à l'utilisation par les espèces vivantes. Les polluants sont présents depuis des temps immémoriaux, et la vie sur terre telle que nous la définissons aujourd'hui a toujours évolué parmi eux.

La pollution organique à grande échelle due des substances chimiques fabriquées par l'humain et dans une certaine mesure des substances naturelles. L'utilisation des produits organiques chimiques est très vaste dans différents domaines. Ces produits chimiques s'exploitent par l'homme dans l'industrie du pétrole et gaz, textile, pharmaceutique, cosmétique et plastique, etc. Les polluants organiques sont des produits chimiques d'origine carbonés qui se déversent par les rejets industriels dans les cycles des eaux et engendrant une exposition à long terme d'une plusieurs d'espèces aquatique. On distingue Plusieurs types des polluants organiques [12], telles que :

- Hydrocarbures aliphatiques
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP),
- BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes),
- Hydrocarbures chlorés comme les polychlorobiphényles (PCB),
- Trichloroéthylène (TCE)
- Perchloroéthylène,
- Composés nitroaromatiques,
- Composés organophosphorés
- Pesticides

Par rapport à l'ère préindustrielle, l'utilisation intensive de ces substances organiques chimiques contribuent à la pollution de l'environnement. Chaque année, des millions de tonnes de pétrole sont déversées dans les eaux de la planète. Plus de 90 % de cette pollution organique est directement lié aux accidents dus à des défaillances et à des activités humaines, y compris l'élimination délibérée de déchets [11].

Certains hydrocarbures aromatiques sont hautement toxiques et mutagènes, même pour les micro-organismes. Environ six HAP spécifiques figurent sur la liste des 126 polluants prioritaires de l'Agence américaine pour la protection de l'environnement. Les PCB, utilisés dans les fluides hydrauliques, les plastifiants, les adhésifs, les lubrifiants, les retardateurs de

flamme et les fluides diélectriques des transformateurs, sont toxiques, cancérigènes et se dégradent lentement. Les polychlorodibenzodioxines et dibenzofuranes sont des produits chimiques récalcitrants et certains des congénères présentant des substitutions latérales de chlore aux positions 2, 3, 7 et 8 sont cancérigènes pour l'humain [21]. De nombreux solvants tels que le TCE et le tétrachlorure de carbone polluent l'environnement en raison de la production industrielle à grande échelle et des utilisations anthropiques. Les pesticides sont régulièrement utilisés dans les programmes agricoles et la santé publique dans le monde entier. Dans de nombreux cas, les effets de ces substances chimiques sur l'environnement emportent sur les avantages qu'elles procurent à l'homme et rendent nécessaire leur dégradation après les utilisations prévues.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et BTEX, possèdent un groupe de molécules, assez stables chimiquement, sur lesquelles nous avons étudié dans cette thèse. Ils sont connus de long temps pour leur fréquence dans les problèmes de contamination des sols et des eaux, associés à leur toxicité et à leur persistance [21]. Ils constituent au moins un noyau benzénique, et sont possédés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

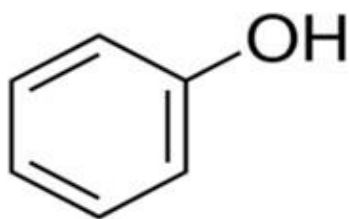
Dans le cadre de la dépollution d'effluents organiques, nous avons choisi le phénol qui appartient à la grande famille des substances organiques aromatiques BTEX comme une solution polluante, en outre nous avons considéré le noir Eriochrome T et le bleu de méthylène qui se trouve dans la grande famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme des polluants colorants organiques.

I.1 Les phénols

I.1.1 Généralités

Le phénol ou l'hydroxybenzène est un composé aromatique ayant six atomes de carbone du cycle benzénique lié à un groupement hydroxyle (Figure I.1). Le phénol a d'autres nominations telles qu'acide carbolique, acide phénique, acide phénylique, hydrate de phényle, hydroxyde de phényle et oxybenzène [26].

Les phénols appartiennent à la grande famille des substances organiques aromatiques qui sont des molécules cycliques très toxiques [27]. Ces composés ont été produits du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Friedrich Ferdinand Runge [28]. Ils sont considérés comme étant des polluants organiques les plus trouvés dans les milieux aquatiques et les eaux usées.

**Figure I.1** : Structure chimique du phénol

I.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le phénol possède un ensemble de composé hydrolysé de benzène. Il se trouve à l'état solide sous forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, dans les conditions normales de température et de pression [29]. Il a une odeur caractéristique âcre et douceâtre avec un seuil olfactif de 0,04 ppm [30]. En présence d'impuretés d'eau ou de lumière, le phénol se colore en rose ou rouge [29]. Le phénol se caractérise par une acidité faible et une sensibilité à l'oxydation aux réactions de substitution électrophile forte. Les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau I.1 [31].

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques des phénols

Propriété	Phénol
Formule chimique	C ₆ H ₅ OH
Masse molaire	94,14 g mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (25°C)	87 g l ⁻¹
Point de fusion	43°C
Point d'ébullition	181,8 °C
Température d'auto inflammation	715 °C
Point d'éclair en coupelle fermée	87 °C
pKa	9,95

I.1.3 Origine

Le phénol est une substance naturelle et synthétique par des méthodes chimiques. Naturellement, le phénol est exploité par distillation de goudron de houille. Par ailleurs, le phénol synthétique se fabrique par la décomposition des matières organiques et l'oxydation de cumène qui représente 95% de la production mondiale de phénol [32].

Le phénol considère parmi les substances volatiles provenant du fumier liquide à des concentrations de 7 à 55 mg kg⁻¹. Il provient généralement des activités anthropogéniques

telles que : l'exploration de combustibles fossiles, la production des matières plastiques, du papier, des pesticides, produits pharmaceutiques, des produits chimiques organiques et le raffinage du pétrole. Les eaux usées domestiques et les rejets des polluants chimiques à partir de plusieurs processus industriels dégagent des composés phénoliques dans les milieux aquatiques [33].

I.1.4 Utilisations

L'utilisation de phénol dans le monde a été estimée d'environ huit millions de tonnes annuellement [34]. Le phénol est considéré comme une matière de base en synthèse organique tels que ; la production de bisphénol, des résines phénoliques, de caprolactame (nylon), d'acide salicylique, d'alkyl phénols, de diphényle-éthers, des dichlorophénols, d'acide adipique, l'acide picrique et la phénolphtaléine [35].

Ainsi, le phénol pur est exploité dans la fabrication de produits anti moisissures, de désinfectants, d'antiseptiques et de médicinales, telles que les gouttes nasales, les bains de bouche et les pastilles pour maux de gorge. Il est aussi utilisé pour la fabrication de certaines crèmes et mousses de rasage, à cause de son effet germicide et ses caractéristiques anesthésiques locales. En médecine, il est utilisé comme antiseptique interne et anesthésique gastrique et entre également dans la préparation de l'aspirine [32]. Le phénol est un produit largement utilisé dans les industries de raffinage et de pétrochimie comme un solvant d'extraction en raffinerie et production des huiles de base, des liquides stabilisateurs pour les monomères, un réactif dans l'analyse chimique et pétrochimique et dissolvants pour peintures et vernis, de caoutchouc et de matériaux isolants [27, 35].

I.1.5 Toxicité du phénol

Le phénol affect la santé humaine par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. L'élimination du phénol par le corps humain se déroule rapidement sous forme de dérivé sulfoconjugué. Cette conjugaison se passe dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal. Le corps humain nécessite 24 heures pour éliminer la totalité de la dose de phénol absorbée, après 8 heures d'exposition à des vapeurs de phénol (6 à 20 mg l⁻¹) [36].

I.1.5.1 Toxicité aiguë :

En exposition aiguë, le phénol est toxique par voies orale et cutanée, irritant pour le tractus respiratoire et corrosif pour la peau. A cause de la volatilité du phénol qui est faible, les risques d'inhalation de concentration médiocre sont limités. La gravité de l'intoxication aiguë s'affect par le temps de contact, la concentration de la solution, l'étendue de la zone exposée

et de la susceptibilité individuelle du sujet [36]. L'exposition de l'intoxication cutanée provoque l'apparition des symptômes très rapidement : faiblesse musculaire, troubles de la vision, maux de tête et respiration irrégulière. Ainsi, l'exposition de phénol sur l'œil provoque une irritation importante qui peut détruire la cornée [37].

I.1.5.2 Toxicité chronique :

L'intoxication chronique se traduit par des troubles cutanés et des troubles digestifs tels que vomissements, difficulté à avaler et diarrhée. Aussi, il peut provoquer des troubles nerveux tels que les maux de tête et les vertiges. Ces symptômes sont appelés le marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale [36].

I.2 Les Colorants

I.2.1 Historique des colorants

Depuis le début de la vie humaine, les colorants sont exploités par les populations primitives. Ils ont utilisé ces colorants pour la décoration, teinture des céramiques, les rupestres et la teinture du papier. Au début, les colorants utilisés étaient d'origine naturelle extraits des végétaux ou d'animaux : comme le carmin qui est extrait de la cochenille. Après le XIX^e siècle, ces colorants ont été changés progressivement par des colorants synthétiques, quand le chimiste anglais William Henry Perkin dans une expérience de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la Malaria en 1856, a obtenu une matière synthétique mauve connue sous le nom de *l'aniline* qui est un colorant basique. Après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé, de nouveaux colorants synthétiques ont apparu sur le marché. Aujourd'hui, les colorants synthétiques prennent la place des colorants naturels. Ils sont considérés comme matières premières dans différentes industries telles que ; l'industrie textile, l'industrie pharmaceutique, le papier, les résines, etc. [38].

La production mondiale des colorants est estimée à 700 000 tonnes/an, 140 000 tonnes sont rejetées dans les eaux au cours des différentes étapes d'exploitation [39, 40]. Leurs présences dans les milieux aquatiques menacent la population humaine et l'environnement.

I.2.2 Définitions

Un colorant est une matière naturelle ou synthétique qui a la caractéristique de colorer durablement ou périodiquement le support en s'y fixant. Afin qu'une substance soit colorante, elle est nécessaire que ses molécules contiennent des groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de

métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées [41]. Ces groupements fonctionnels ont la capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre UV-Visible (400 à 780 nm). La transformation des faisceaux de lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores. Ainsi, les groupes auxochromes peuvent changer la couleur due au chromophore. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π combinées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants varient les uns des autres par des conjugaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles [41, 42]. Les groupements fonctionnels chromophores et auxochromes sont classés dans le Tableau I.1.

Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [43].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.2.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent se classer selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale [44].

I.2.3.1 Classification chimique des colorants

La Classification chimique des colorants est basée sur la structure des molécules du groupe chromophore [45], nous pouvons ainsi citer :

I.2.3.1.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont définis par la présence des groupes fonctionnels azo (-N = N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (symétrique et dissymétrique).

Selon le nombre de chromophores azoïques existées dans la molécule, nous distinguons les mono-azoïques, les biazoïques et les polys azoïques [46].

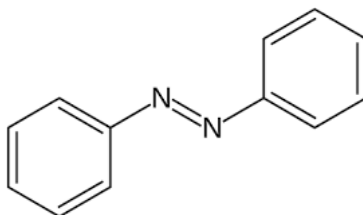


Figure I.2: Structure d'un colorant azoïque

I.2.3.1.2 Les colorants anthraquinoniques

Ils sont considérés comme étant les plus importants après les colorants azoïques. La molécule d'origine de ce type de colorant est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique qui est le chromogène (Figure I.3) [41]. Ce type est utilisé pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [47]. En effet, Ils sont les plus stables à la lumière et aux agents chimiques.

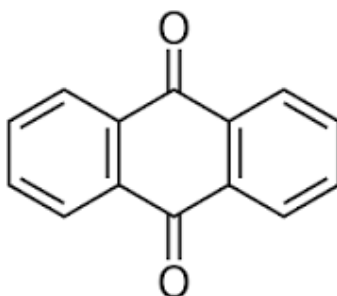


Figure I.3: Structure d'anthraquinone

I.2.3.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés sont d'origine du triphénylméthane, et sont des hydrocarbures contenant trois cycles phényle attachés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanés font partie à la plus ancienne famille des colorants synthétiques et moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Ce groupe des colorants sont utilisés dans les industries papetières et textiles pour teindre le coton, la laine, la soie et le nylon. Ainsi, On les exploite dans le domaine médical comme marqueur biologique et agent antifongique chez la volaille et les poissons [41].

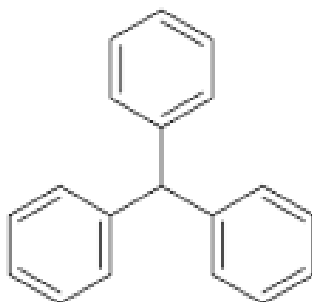


Figure I.4: Structure de triphénylméthane

I.2.3.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont le dérivé de l'indigo (Figure I.3). Ils sont considérés comme les plus anciens des colorants connus comme la pourpre. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent des effets hypochromes avec des coloris peuvent atteindre de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont connus par leur importante résistance aux traitements de lavage. Ils sont appliqués en industrie pharmaceutique, confiserie, textile et dans les diagnostics médicales [48, 49].

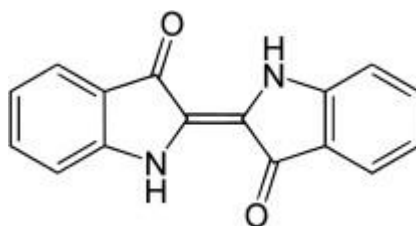


Figure I.5: Structure d'un colorant indigoïde

I.2.3.1.5 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont contenus d'une intense fluorescence [46]. Ils sont dotés d'un cycle de pyrane entouré par deux cycles de benzène. Généralement, ce groupe des colorants sont utilisés comme des marqueurs ou traceurs pour des rivières souterraines et maritimes, colorants alimentaire et colorants pour l'impression [50]. Le composé le plus connu de cette famille est la fluorescéine,

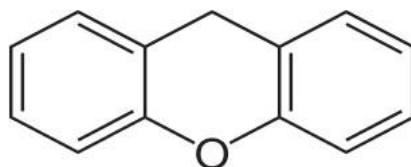


Figure I.6: Structure du xanthène

I.2.3.1.6 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe contenant un atome métallique au centre (Figure I.6). Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Également, leurs utilisations sont appliquées dans la fabrication des encres [47].

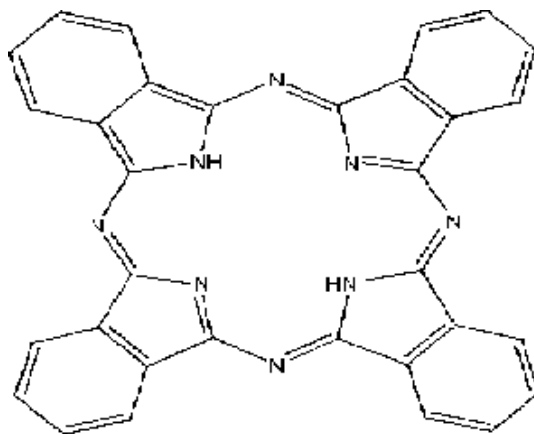


Figure I.7: Structure d'un phtalocyanine

I.2.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés contiennent une structure simple connue par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur. Ces composés nitrés sont à l'origine des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Cette famille des colorants sont moins utilisés dans l'industrie [41,47].

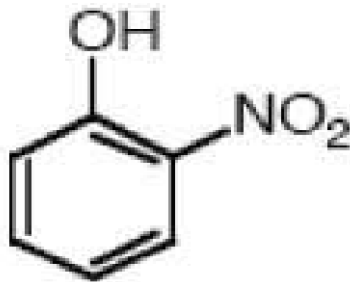


Figure I.8: Structure d'un colorant nitrosé

I.2.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous informe sur le domaine d'utilisation des colorants. Il se base sur la solubilité et l'affinité des colorants dans le bain de teinture pour différentes fibres textiles, telle que la force variable selon que la liaison colorant -substrat, hydrogène, forces de Van der Waals ou covalente [51]. L'affinité de la fibre est améliorée pour les colorants qui possèdent une propriété polaire accentuée [52]. On distingue plusieurs types de tinctoriale défini par les auxchromes [53].

I.2.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau à cause de leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont utilisés parce qu'ils s'emploient pour teindre les fibres animales et fibres acryliques modifiées telles que ; nylon, polyamide en milieu acide. L'affinité Colorant-Fibre est due aux liaisons polaires entre l'acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [54].

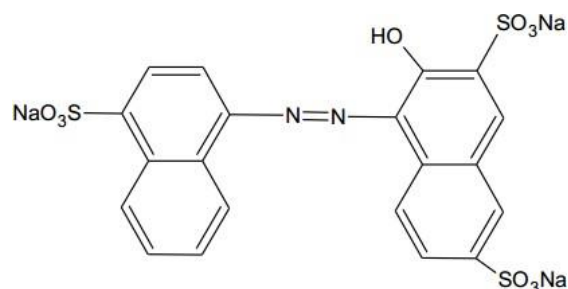


Figure I.9: Structure d'un colorant acide

I.2.3.2.2 Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des colorants porteurs d'ions positifs et caractérisés par leurs effets brillants. Ils contiennent de grosses molécules qui sont des sels solubles dans l'eau. Ils sont reconnus par leur affinité directe pour la laine, la soie et le coton [46].

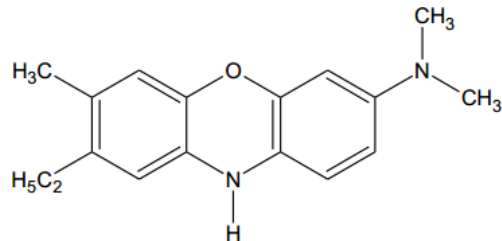


Figure I.10: Structure d'un colorant basique

I.2.3.2.3 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, utilisés sur la fibre après la réduction alcaline en leuco-dérivés. Ils sont connus par leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage et rayons solaires). Ce groupe de colorants est largement appliqué sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles [53].

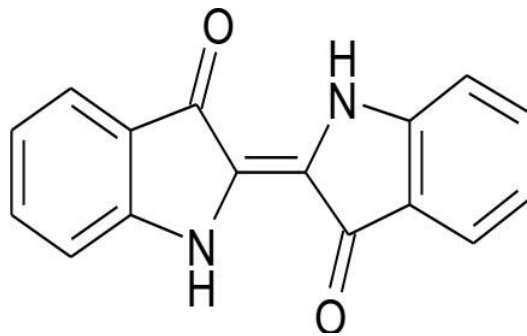


Figure I.11: Structure d'un colorant cuve

I.2.3.2.4 Les colorants directs

Les colorants directs possèdent des charges positives ou négatives, électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se regroupent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, dépend de la structure plane de leur molécule [54].

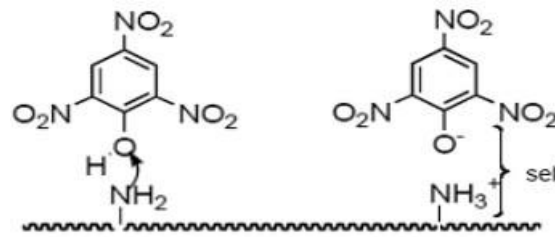


Figure I.12: Structure d'un colorant directe

I.2.3.2.5 Les colorants à mordant

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Les colorants à mordant possèdent généralement un groupe fonctionnel, après un traitement préalable avec un hydroxyde métallique tel que ; aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel et le fer qui joue le rôle d'agent intermédiaire afin de former une liaison entre la fibre textile et le colorant [51].

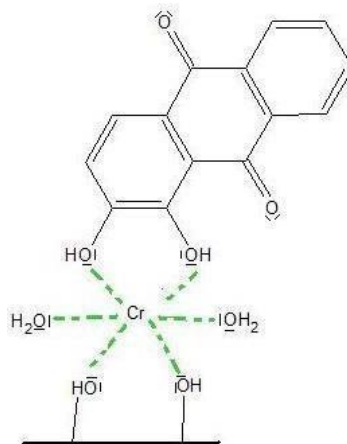


Figure I.13: Structure d'un colorant mordant

I.2.3.2.6 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs possèdent des groupes chromophores issus essentiellement des groupes azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine, leur désignation dépend de la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres [43]. Ils sont très solubles dans l'eau, et ils sont employés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [54].

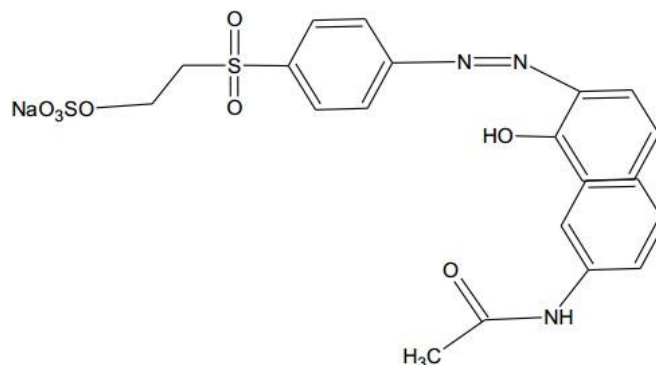


Figure I.14: Structure d'un colorant réactif

I.2.3.2.7 Les colorants dispersés

Les Colorants dispersés sont légèrement solubles dans l'eau et sont utilisés sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils diffusent, lors d'une teinture à haute température, facilement dans les fibres synthétiques puis s'y fixent. Ce groupe de colorants sont également utilisés dans la teinture de la majorité des fibres manufacturées, surtout le polyester [47].

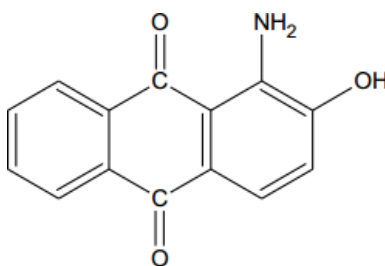


Figure I.15: Structure d'un colorant dispersé

I.2.4 Impact environnementaux des colorants

Le déversement des eaux usées contenant des colorants dans les milieux aquatiques cause un énorme problème pour l'environnement. Effectivement, ces polluants organiques sont connus par leur toxicité liée généralement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants et ils sont difficiles à dégrader. Ils peuvent persister et causer des perturbations dans les milieux aquatiques. Le rejet de l'eau colorée dans ces milieux est considéré comme une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans le cycle de vie aquatique et peut affecter la santé humaine.

On distingue :

- **L'eutrophisation** : Sous l'effet des microorganismes, les colorants libèrent des phosphates et des nitrates dans l'écosystème. Lorsque, ces molécules minérales dépassent une certaine teneur, ils deviennent toxiques pour la vie aquatique et influent sur la production d'eau potable. La consommation de ces minéraux par les plantes aquatiques augmente la prolifération anarchique de ces plantes et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau.

- **La sous-oxygénation** : lorsque des charges de substance organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de substance organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **La couleur, la turbidité, l'odeur** : l'accumulation des substances colorantes dans les bassins d'eau conduit à l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. La coloration peut être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ [55]. Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

On distingue les dangers à long terme :

- **La persistance** : les colorants organiques sont des composés difficiles à éliminer par dégradations biologiques naturelles [56]. Cette persistance est liée à leur réactivité chimique. Ainsi, les colorants organiques insaturés sont moins persistants que les composés saturés, les aromatiques sont plus persistantes que les alcanes.

- **La bioaccumulation** : est traduit quand un organisme ne contient pas de mécanismes sélectifs pour arrêter l'élimination d'un composé quand il est absorbé. La santé humaine, s'expose à des teneurs en polluants toxiques pouvant atteindre des valeurs de dizaines fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- **Le cancer** : les colorants organiques ne sont pas toxiques directement, les effets de ces colorants tels que ; mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation par oxydation de la molécule initiale : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [57].

- **Les sous-produits de chloration** : les colorants organiques réagissent avec le chlore qui est utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes pour former des trihalométhanes

(THM). Ces composés toxiques peuvent atteindre une quantité importante. Ils sont responsables de l'apparition de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'humain [58].

Chapitre II:

Généralités sur le phénomène d'adsorption

Introduction

Aujourd'hui, l'adsorption est devenue une technique incontournable pour le traitement et la séparation de toutes les molécules indésirables contenues dans les eaux usées. Des modèles théoriques permettant de comprendre ce phénomène sont largement annoncés dans plusieurs études.

Dans la première partie de ce chapitre, nous aborderons les caractéristiques des matériaux poreux et les charbons. Puis nous allons citer les différentes étapes du processus de préparation des charbons actifs. Enfin, nous allons détailler la nature de la surface des charbons.

La deuxième partie est consacrée à la définition et les types d'adsorption, ainsi la description des phénomènes qui influent sur le mécanisme d'adsorption et enfin nous citerons les différentes isothermes d'adsorption des résultats expérimentaux.

II.1 Généralités sur les matériaux poreux

En générale, les matériaux solides poreux ont la capacité de fixer sur ses surfaces différentes substances organiques et inorganiques. Spécialement, les matériaux ayant une surface spécifique importante et structure poreuse riche. Ces matériaux sont appelés des adsorbants, car ils peuvent adsorber les molécules en solution aqueuse. La sélectivité d'un adsorbant suit plusieurs critères, tels que la capacité d'adsorption et la structure poreuse, la surface spécifique et le volume des pores. Le coût est aussi pris en considération dans le choix d'un adsorbant [59]. L'utilisation des adsorbants dans les industries sont très nombreux dans différents domaines. Leurs applications utilisées notamment dans les procédés de séparation, le traitement des eaux usées et la purification du gaz naturel. On distingue plusieurs matériaux ayant les caractéristiques de capter les substances organiques et inorganiques sur sa surface parmi lesquelles ; le charbon, déchets agricoles transformés en poudre, les argiles et les polymères.

II.2 Les charbons

Les charbons sont des matériaux poreux les plus utilisés comme adsorbants. Ils sont fabriqués et développés afin de les exploiter dans les industries des traitements des eaux industrielles. Les charbons sont des matières riches en carbone et pauvre en matières inorganiques. Les matières carbonées se traduisent par une porosité très importante et une perméabilité inter-

particulière intéressante. Les charbons peuvent être fabriqués à partir de plusieurs matières premières telles que le bois, les déchets agricoles, la tourbe, le lignite ainsi que des résidus d'hydrocarbures et des polymères synthétiques [60-62].

II.2.1 Procédés de fabrication du charbon actif

Les charbons actifs sont fabriqués par la carbonisation et l'activation de matières premières telles que les déchets agricoles et le bois. Les caractéristiques des adsorbants préparés par calcination dépendent de la nature de la matière brute, les conditions de carbonisation mises en jeu, ainsi, les paliers du profil de température durant la calcination, la température finale et la durée de carbonisation. Ces paramètres influent directement sur la surface spécifique et la porosité des charbons [63].

II.2.1.1 La carbonisation

Le processus de carbonisation (ou pyrolyse) est dans lequel un matériau est exposé à des températures très élevées (entre 500° et 1000°C) sous un courant de gaz inerte, tel que l'azote et sans l'ajout d'un agent chimique. Cette étape permet d'éviter la combustion de l'échantillon à haute température. Menéndez-Díaz et Martín-Gullón ont expliqué le processus de carbonisation comme illustré dans la Figure II.1 [64].

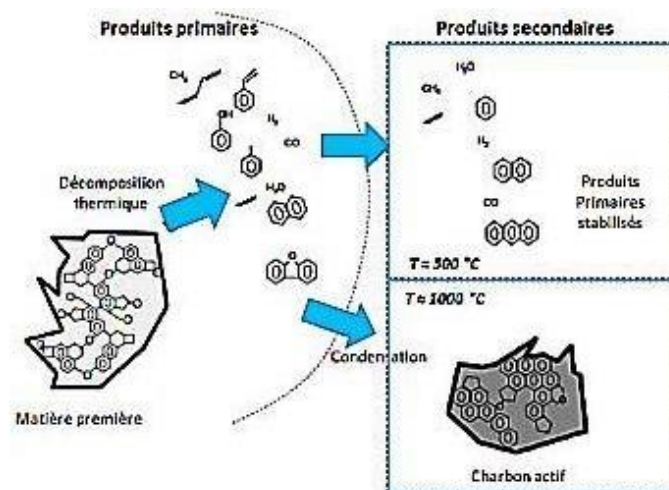


Figure II.1 : Schéma des réactions de carbonisation [64].

Le matériau de départ, basé sur une structure macromoléculaire organique, se décompose lors du traitement thermique pour donner :

- Une fraction gazeuse, riche en hydrogène, en hydrocarbures légers et en goudrons.
- Une fraction solide, riche en carbone, appelée charbon.

Plusieurs phénomènes peuvent être se passer au cours de ce processus :

- À des températures environ de 500°C, des réactions secondaires peuvent se produire et la phase gazeuse est constituée principalement de produits primaires stabilisés.
- À mesure que la température augmente, les réactions secondaires deviennent plus importantes et donnent lieu, à des conditions extrêmes (au-dessus de 1000°C), à des produits tels que le méthane, l'hydrogène et la suie.
- Si la température est comprise entre 800° - 900°C, des réactions secondaires de différents types sont favorisées dans ce palier de température [64,65], et de nouveaux composés organiques sont formés tels que, les aromatiques polycycliques et les oléfines. Ces réactions permettent la production du charbon actif enrichi en carbone et l'augmentation des propriétés aromatiques de l'échantillon.

II.2.1.2 Activation

L'Activation d'un matériau est un procédé qui permet d'augmenter la porosité, la taille des pores et l'oxydation des atomes du carbone des cycles aromatiques afin d'obtenir plus de sites actifs. On distingue deux méthodes basiques pour l'activation pour produire un charbon actif :

- **Activation physique**

L'activation physique consiste à carboniser et gazéifier la matière première à 400°-600°C et à 800° -1000°C, respectivement, afin d'éliminer les composés volatiles en présence d'un agent oxydant gazeux [66]. Les gaz utilisés comme agents oxydants sont, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Ces agents oxydants favorisent l'amélioration de la microporosité et la croissance du diamètre des pores.

- **Activation chimique**

Cette étape consiste à imprégner la matière brute avec une solution concentrée d'agent oxydant et /ou déshydratant tel que ; l'acide sulfurique (H₂SO₄) [67] et le chlorure de zinc (ZnCl₂) [68]. L'échantillon imprégné est ensuite chauffé à des températures entre 400°C et 800°C. Enfin, le matériau activé est lavé puis séché pour obtenir le charbon actif final.

Le schéma de la Figure II.2 illustre la comparaison l'activation physique et chimique dans le processus de fabrication du charbon actif [69].

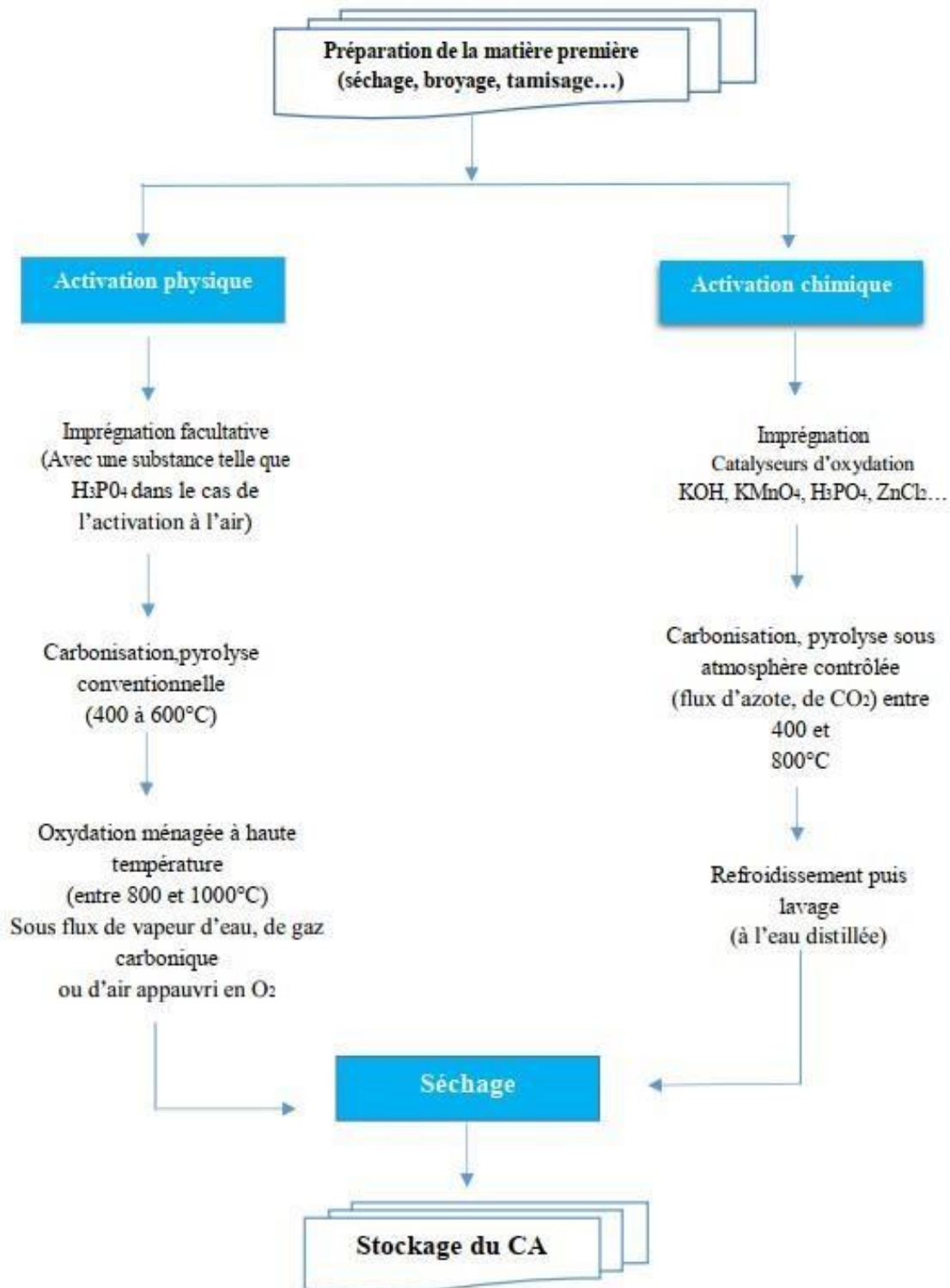


Figure II.2 : Diagramme des étapes de production du charbon

II.2.2 Les différentes formes du charbon actif

Ils existent plusieurs types de charbons actifs commerciaux utilisés dans différents domaines. Généralement, la classification des charbons actifs est établie selon la taille et la forme des pores. Les charbons actifs peuvent être distingués sous forme de poudre, grain ou fibre [70].

II.2.2.1 Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre ayant un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Les particules ayant une surface externe importante, la cinétique d'adsorption des substances en solution aqueuse devient rapide. Ils sont utilisés généralement pour l'adsorption des molécules en mode batch, dans les stations d'épuration, plus particulièrement pour résoudre des problèmes spécifiques, tels que des teneurs en engrais anormalement élevées. En revanche, la régénération de l'adsorbant est difficile à appliquer sur ce type de charbons [71-75].

II.2.2.2 Charbon actif granulé

Les charbons actifs en grains ayant des particules de taille entre 2 à 8 mm et le diamètre moyen des pores est de 29 μm . Cette structure se traduit par une importante surface interne qui développe les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores ayant une grande importance dans les processus d'adsorption [71]. Cette forme présente l'avantage de possibilité de régénérer l'adsorbant par un processus thermique [72].

Ils sont souvent utilisés dans les stations d'épuration, car il permet d'éliminer les petites quantités des substances organiques et inorganiques contenus dans les eaux. Ils sont régulièrement utilisés dans la filtration de l'eau. Ils nécessitent l'installation de filtres, mais ils ont une durée de vie beaucoup plus longue que celle des charbons actifs en poudre et permettent un meilleur contrôle des polluants de l'eau [72].

Le charbon actif est choisi selon différents critères à savoir le taux d'élimination des composés et la sélectivité des substances. Généralement, le charbon actif granulé est le meilleur choix pour l'élimination des composés organiques, car il ayant une grande capacité de fixer ces molécules sur sa surface [73].

II.2.2.3 Charbon actif sous forme de fibre

Les charbons actifs en fibres sont d'origine synthétique ou végétale, ils sont produits par la carbonisation des fibres à haute température. Ils se caractérisent par une structure microporeuse, une surface spécifique très élevée et son utilisation est simple. Aujourd'hui, les charbons actifs sous forme de fibres sont exploités pour la préparation de matériaux composites, de matériaux de friction et de matériaux de revêtements isolants à haute température [76-79].

II.2.3 Propriétés physico-chimiques et caractérisations.

Le charbon actif est connu par ses origines variées et ses différents procédés de préparation. Afin de comprendre ses caractéristiques, différentes techniques analytiques ont été prises en considération.

II.2.3.1 Structure

La structure des charbons actifs est traduite par un assemblage aléatoire des couches constituées de carbones polycycliques aromatiques hexagonaux et pentagonaux. Cette structure définit les surfaces nécessaires développées par les charbons actifs. Toutes les structures qui constituent des anneaux pentagonaux sont poreuses, à cause de la courbure des couches de carbone [80]. Elles sont plus résistantes par rapport au graphite, à cause de l'absence des couches de graphène en parallèle et l'existence d'anneaux pentagonaux stables. (Voir Figure II.3)

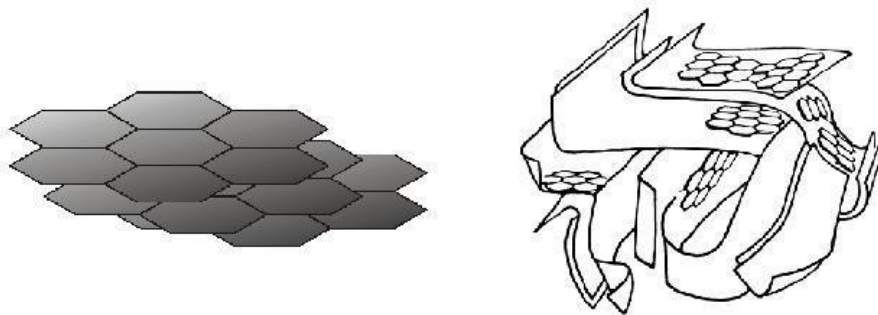


Figure II.3 : Microstructure d'un charbon actif [76].

II.2.3.2 Texture

La texture d'un charbon actif est traduite par la porosité des solides et la surface spécifique [82]. On distingue trois catégories de pores classés selon leur diamètre :

- **Les micropores** : ils sont reconnus par leurs rayons inférieurs à 2 nm, la surface spécifique étant de 600 à 1500 m² g⁻¹ et le volume des pores est compris entre 0,2 et 0,6 cm³/g. Ces micropores représentent également 90 % de la surface spécifique totale du charbon actif et ont la capacité d'adsorption des petites molécules.
- **Les mésopores** : ils ont des rayons de 2 à 50 nm, la surface spécifique est de 20 à 70 m² g⁻¹. Le volume des pores est de 0,02 à 0,1 cm³ g⁻¹.
- **les macropores** : ils ont des rayons des pores supérieurs à 50 nm, et des surfaces spécifiques inférieures à 2 m² g⁻¹ et le volume poreux de 0,02 à 0,07 cm³ g⁻¹.

Les charbons actifs fabriqués par l'activation chimique contiennent différentes gammes de porosité. Dans un même solide, dans laquelle les micropores sont attachés aux mésopores puis aux macropores (Figure II.4). Par ailleurs, les charbons actifs fabriqués par l'activation physique contiennent des microporosités reliées directement à la surface extérieure.

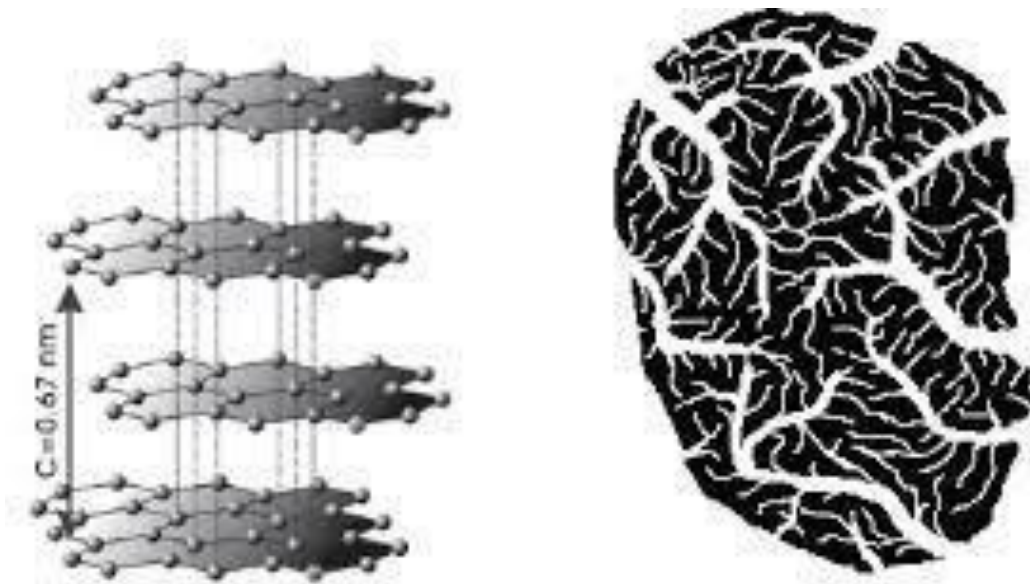


Figure II.4 : Structure chimique et poreuse du charbon actif [83]

II.2.3.3 Fonction de la surface

La surface des charbons actifs est l'un des propriétés physiques très importantes afin de comprendre l'efficacité de ce matériau. Néanmoins, le carbone est l'élément chimique majoritaire du charbon actif, ce dernier peut, généralement, contenir d'autres éléments et molécules tels que l'oxygène et l'hydrogène, les groupements phénoliques (Ar-OH), carboxyliques (Ar-COOH), carbonyles et lactones sont les plus généralement trouvés. Ces groupements de surface sont la base de la propriété hydrophile du solide et de son potentiel électrocinétique. Ils donnent à la surface du charbon actif des caractéristiques acido-basiques et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [60]. Ainsi, des atomes de chlore, de phosphore et de soufre peuvent être contenus dans les charbons actifs avec des quantités résiduelles.

Les caractéristiques de surface du charbon peuvent être déterminées par différentes analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, désorption programmée en température, méthode de Boehm [84].

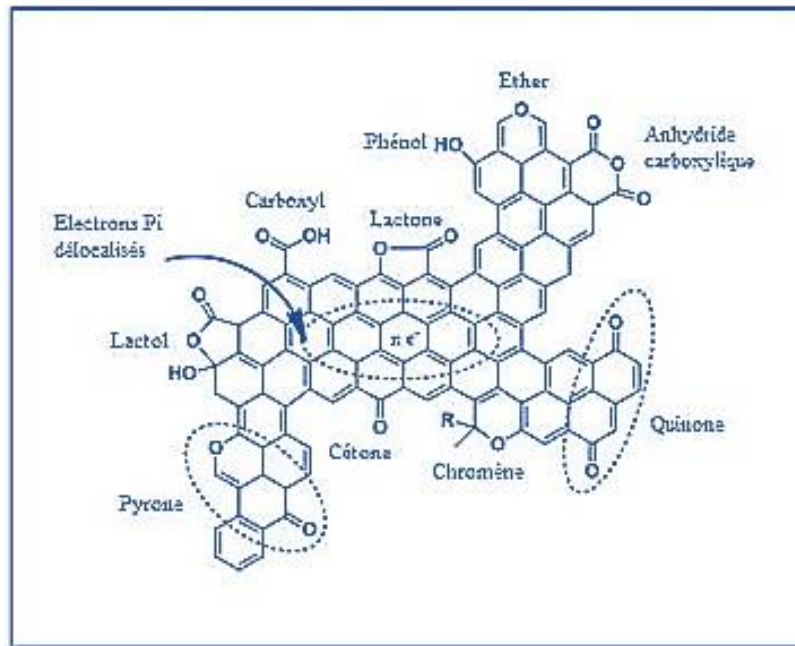


Figure II.5 : Fonction de la surface d'un charbon actif [71]

II.3 Adsorption

II.3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se présente par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. En effet, L'adsorption est définie comme un phénomène de surface, par lequel les molécules de fluide se fixent sur la surface solide de l'adsorbant qui contient des propriétés de capter les molécules organiques et ions métalliques selon divers processus (Figure II.6) [85].

L'adsorbat est l'entité chimique qui s'adsorbe (phase fluide) et le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat on l'appelle adsorbant. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. La transformation inverse de l'adsorption s'appelle désorption, elle est définie par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent de l'adsorbat [86]. Le processus d'adsorption peut être exothermique ou endothermique selon les interactions adsorbat – adsorbant.

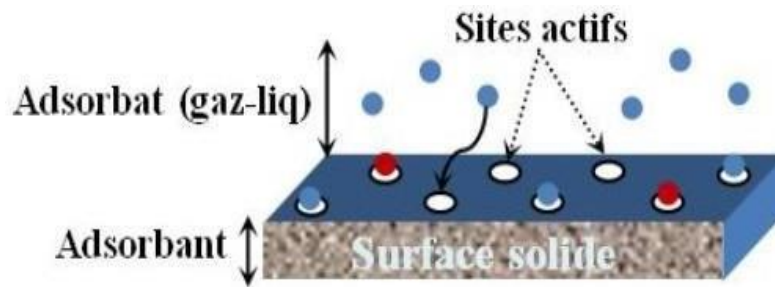


Figure II.6 : Illustration particulière de l'adsorption

II.3.2 Les différents types d'adsorption

Les paramètres qui influent sur la procédure d'adsorption sont la nature d'interaction et l'énergie de liaison. Nous distinguons deux types de sorption : la sorption physique et la sorption chimique.

II.3.2.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption est dite physique (physisorption) lorsque les molécules de l'adsorbât se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons électrostatiques (forces de Van Der Waals). La Physisorption est absolument réversible (désorption), où les molécules adsorbées par l'adsorbant peuvent être facilement détachées de la surface avec la diminution de la pression ou l'augmentation de la température. La physisorption est rapide et n'entraîne pas la modification des molécules adsorbées. Contrairement à l'adsorption chimique, c'est un phénomène non particulier donnant lieu à la formation de multicouches due les interactions adsorbant/adsorbant [87].

II.3.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons engendrant la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

Contrairement à la physisorption, la chimisorption est irréversible, lente et se déroule parfois avec un changement de la structure moléculaire de l'adsorbant. En effet, dans ce type, la capacité d'adsorption se développe avec l'augmentation de la température (énergie de transformation élevée) [88]. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou

multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Tableau II.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption [89].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Sens de l'adsorption	Réversible	Irréversible
Vitesse	Rapide	Lente
Chaleur d'adsorption	$\leq 84 \text{ KJ mole}^{-1}$	$> 84 \text{ KJ mole}^{-1}$
Individualité des Molécules	conservée	modifiée
Type de formation	Multicouche et monocouche	Monocouche

II.3.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se définit par la baisse de la concentration en molécules de la phase liquide (adsorbat), la fixation de ces molécules sur les sites d'adsorbant se résulte après plusieurs étapes intermédiaires. Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes illustrées comme suit (Figure II.7) [90] :

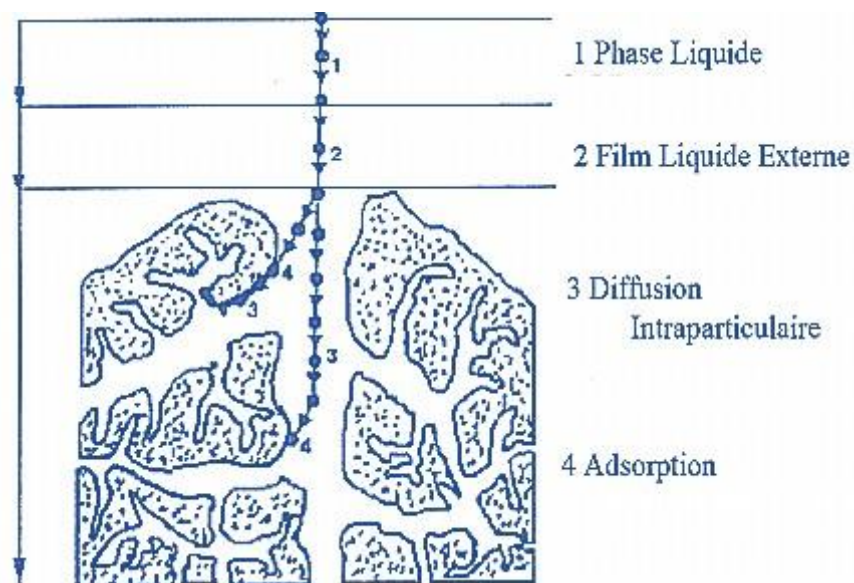


Figure II.7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Ces étapes peuvent se présenter

- Diffusion des molécules de la phase fluide de l'adsorbat vers celle située à l'entourage de la surface solide.
- Transfert des molécules de l'adsorbat vers la surface d'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert des molécules à travers la phase liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra-granulaire des molécules (transfert de l'adsorbat dans les pores de la surface des grains vers les sites actifs).
- mise en contact des molécules de l'adsorbat et les sites actifs. (Réaction adsorbat - adsorbant).

II.3.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres et propriétés de l'adsorbant et l'adsorbat, peuvent commander le processus d'adsorption et influencer généralement sur la capacité et le taux d'élimination des molécules indésirables sur les matériaux poreux. Nous résumons ces paramètres ci-dessous:

II.3.4.1 Structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant est un paramètre très important afin de capter sur sa surface les différentes substances indésirables. La porosité, la taille des pores, la surface spécifique et la perméabilité sont les principales caractéristiques structurales qui influent sur le processus d'adsorption et sur la surface d'adsorbant [91].

II.3.4.2 Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat telles que la structure moléculaire affectent directement la fixation des molécules sur les sites actifs de l'adsorbant. Plus le volume des molécules est grand, plus la fixation de ces molécules sur la surface solide devient difficile. En effet, la sorption des substances est favorisée lorsque la composition de la solution présente simultanément plusieurs espèces produites, une concurrence d'occuper sur les sites actifs de la surface solide, également pour celles qui possèdent la même structure [92].

II.3.4.3 Influence du pH

Le pH de la solution influent directement sur la charge ionique de l'adsorbant et de l'adsorbat. La capacité d'adsorption et le taux d'élimination des substances indésirables sur l'adsorbant varient avec la variation du pH de la solution. Généralement pour les substances organiques, le processus d'adsorption se développe à des valeurs du pH faible [92].

II.3.4.4 Influence de la température

La température est un paramètre sensible dans le processus de rétention des molécules sur un matériau poreux. En effet, elle affecte la thermodynamique d'adsorption, peut être exothermique, endothermique ou athermique. La chimisorption a été favorisée par l'augmentation de la température. En revanche, l'adsorption physique est favorisée à faibles températures [92].

II.3.4.5 Polarité

Les molécules polaires ont plus d'affinité pour absorber sur une surface solide d'une molécule non polaire. L'adsorption des substances organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, phénols et colorants) est favorisée avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Par contre, Elle est défavorisée avec les matériaux polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [93].

II.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

II.3.5.1 Isothermes Langmuir

En 1918, Irving Langmuir a proposé une théorie basée sur la cinétique de l'adsorption des molécules sur une surface de solide de l'adsorbant. Il décrit de façon simple la formation d'une monocouche d'adsorbat sur une surface.

Nous résumons les hypothèses de ce modèle ci-dessous :

- Espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce.
- Surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées.
- L'affinité des sites adsorption sont les mêmes pour les molécules en solution aqueuse

À l'équilibre, la théorie de Langmuir présentée comme suivante [94] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 1}$$

Où

C_e : Concentration du soluté en solution aqueuse à l'équilibre (mg l^{-1}).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).

K_L : Coefficient de Langmuir (lmg^{-1}).

L'isotherme de Langmuir propose l'existence d'une limite pour les fortes concentrations de l'adsorbat. Elle se présente mieux à des faibles concentrations des molécules en solution aqueuse.

La linéarisation d'équation de Langmuir peut être obtenue sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq. 2}$$

Les valeurs de K_L et q_{\max} sont déterminés à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite $C_e/q_e = f(C_e)$.

Afin de prévoir l'efficacité de ce procédé d'adsorption, un paramètre d'équilibre sans dimension noté R_L peut être déterminé par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 3}$$

Où, C_0 est la concentration initiale la plus élevée des ions métalliques dans la solution.

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

II.3.5.2 Isotherme de Freundlich

La simulation de l'adsorption par le modèle de Freundlich est appliquée dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents) avec l'affinité de fixations différentes. On utilise ce modèle d'adsorption de Freundlich qui ne repose sur aucune théorie particulière. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse.

Ainsi, nous utilisons ce modèle pour exprimer l'adsorption chimique des substances organiques sur le charbon actif et les argiles, à des concentrations élevées en solutions aqueuses [95].

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_F C_e^{n-1} \quad \text{Eq. 4}$$

Où

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}).

K_F : Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de Freundlich.

Équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. 5}$$

Le mécanisme régissant l'adsorption dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption. Selon la valeur de n , nous distinguons les différents cas suivants [96, 97] :

- Compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- Compris entre 1 et 2, l'adsorption est partiellement difficile.
- Inférieur à 1, le processus d'adsorption est faible. Dans ce cas, une dose importante d'adsorbant est ajoutée pour éliminer une quantité appréciable du soluté.

II.3.6 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption exprime le temps nécessaire pour laquelle la sorption entre l'adsorbat et l'adsorbant atteint l'équilibre. Ainsi, elle permet de comprendre le mécanisme d'adsorption et le type de transfert entre le soluté et surface solide de l'adsorbant.

La modélisation de la cinétique d'adsorption d'une matière poreuse peut être améliorée afin d'augmenter la capacité d'adsorption d'un adsorbant. A l'instar des articles écrits, il existe plusieurs modèles pour déterminer le mécanisme d'adsorption et estimer l'efficacité des adsorbants pour éliminer les molécules indésirables en solution aqueuse.

Dans cette étude, nous appliquerons deux modèles cinétiques sur les résultats obtenus. Les modèles utilisés pour faire la modélisation sur ce processus d'adsorption sont : Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre.

II.3.6.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été proposé par Lagergren [98]. Cette théorie suppose que la vitesse de sorption à un moment t est linéairement proportionnelle à la différence entre la masse adsorbée à l'équilibre et celle éliminée à l'instant t . Ce modèle exprime les phénomènes qui se déroulent dans les premiers temps d'adsorption [99]. L'équation mathématique de ce modèle s'exprime comme suite :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq. 6}$$

Où

q_t : Quantité adsorbée à moment t en mg g^{-1} ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg g^{-1} ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

L'intégration de l'équation (Eq.6) donne :

$$\ln (q_e - q_t) = -\frac{K_1}{2,303} t + \ln q_e \quad \text{Eq. 7}$$

En appliquant l'équation (eq.7), les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de (t) , k_1 est la pente de cette droite et $\ln (q_e)$ est l'ordonnée à l'origine.

Le modèle Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélation sont proches de l'unité ($R^2 \approx 1$) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement.

II.3.6.2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle de pseudo-deuxième ordre exprime les propriétés cinétiques d'adsorption en acceptant une sorption rapide de l'adsorbat sur les sites d'affinité élevée et un processus lent sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo- deuxième ordre, développé par HO et Mckay en 1998, est représenté par l'équation mathématique suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Avec, K_2 : constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (Eq.8) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{Eq. 9}$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e , peuvent être obtenues grâce à la représentation graphique de t/q_t en fonction du (t) , où $1/q_e$ est la pente et $(1/k_2 q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine.

Le modèle de HO et Mckay est vérifié seulement si les coefficients de corrélation sont proches de l'unité ($R^2 \approx 1$) et que les valeurs des capacités de sorption maximales théoriques et expérimentales sont proches [100].

Chapitre III: Matériels et méthodes

Introduction

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des matériaux issus de ressources naturelles renouvelables et biodégradables afin de les utiliser en qualité de matériaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques (phénol et colorants) en solutions aqueuses. L'intérêt de cette thèse réside dans la possibilité de concilier valorisation et dépollution.

La caractérisation physico-chimique et structurale et l'étude des propriétés adsorbantes sont effectuées par différentes méthodes d'analyse.

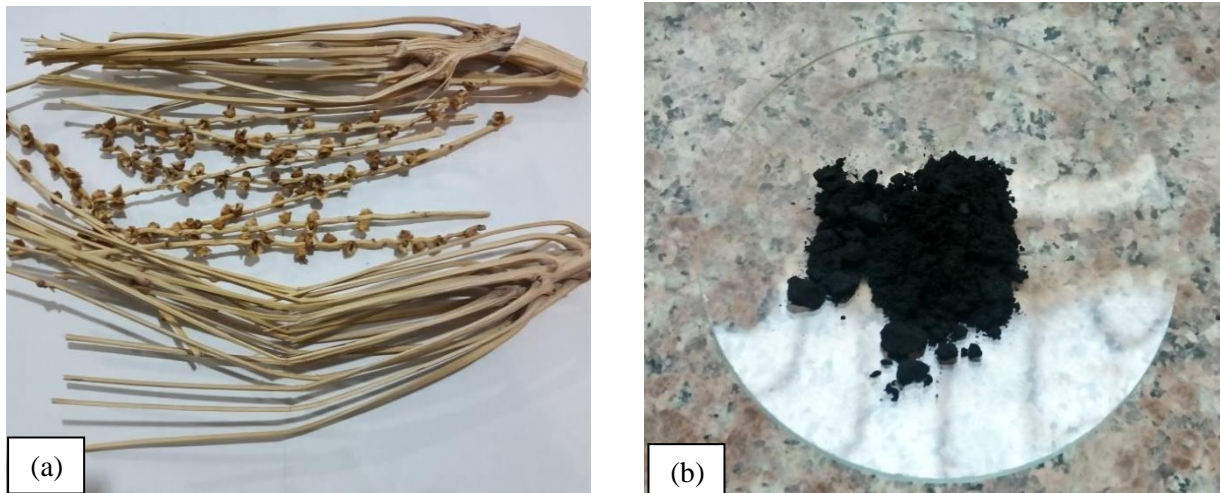
Dans ce chapitre, nous avons décrit le protocole relatif à l'élaboration d'une série de matériaux adsorbants à base de déchets de grappe de dattes (BDD) et de déchets de verveine (BDV) avec la préparation des solutions aqueuses contenant du phénol, du noir Eriochrome T et du bleu de méthylène séparément.

Les appareillages, les techniques expérimentaux et les méthodes chimiques utilisés dans ce travail sont : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible et la détermination du Point de Charge Nulle de l'adsorbant. Enfin nous discuterions la procédure d'adsorption des polluants organiques en solution aqueuse.

III.1 Préparation des adsorbants

III.1.1 Bio-Charbon à base des déchets de grappes de dattes (BDD)

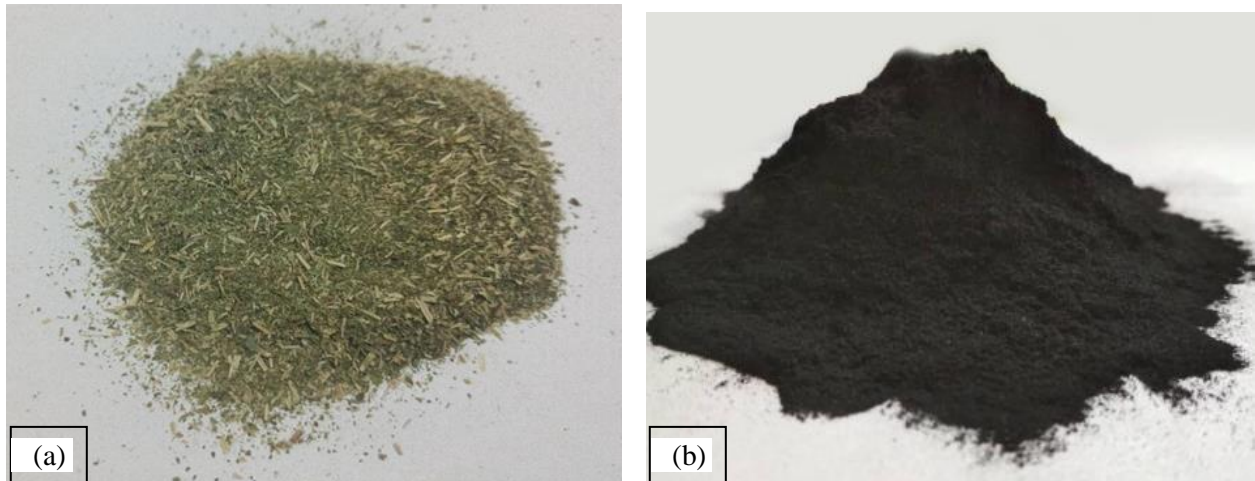
Les déchets de grappes de dattes (DGD) ont été utilisés pour produire du bio-charbon qui est l'adsorbant dans cette étude. La matière première a été lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à rendre propre. Ensuite, elle a été séchée au four à 107°C pendant 24 heures, pour éliminer l'humidité. Les DGD séchés ont été broyés en petits morceaux de taille inférieure à 20 mm. L'échantillon est ensuite chauffé dans un four à moufle numérique (DAIHAN Scientific) à différentes températures de pyrolyse : 550° et 700°C pendant 30 minutes et 850°C pendant 1 heure avec une vitesse de rampe de 5 °C min⁻¹. Le bio-charbon préparé à partir des déchets de grappe de dattes (BDD) a été broyé au mortier (MICROTRON SYSTEM MB 800), puis tamisé à l'aide d'une maille de 0,08 mm. La poudre de bio-charbon a été stockée sous dessiccateur pour une utilisation ultérieure.



Figures III.1 : Déchets de grappes de dattes avant calcination (a) et après calcination (b)

III.1.2 Bio-Charbon à base des déchets de Verveine (BDV)

Les déchets de verveines (DV) ont été collectés à partir des cafétérias pour préparer un bio-charbon. Les DV ont été lavés à l'eau distillée pour éliminer la poussière. Ils ont ensuite été bouillis avec l'eau déminéralisée pendant 30 minutes, plusieurs fois, jusqu'à ce que la couleur verte de la verveine disparaisse. Les déchets de verveines bouillis ont été séchés dans un four à 70 °C pendant 24 h afin d'éliminer l'humidité. Ensuite, la verveine séchée a été introduite dans un creuset en céramique pour être chauffée dans un four à moufle à différentes températures. L'échantillon a été pyrolysé à 400°, 600° et 800°C pendant une heure à chaque température avec une vitesse de 5 °C min⁻¹. Le bio-charbon provenant des déchets de verveine (BDV) a été broyé à l'aide d'un mortier (MICROTRON SYSTEM MB 800) et ensuite tamisé à l'aide d'une maille de 0,08 mm. Le matériau final a été stocké dans un récipient hermétique en verre pour une utilisation ultérieure.



Figures III.2 : Déchets de verveine avant calcination (a) et après calcination (b)

III.2 Point de Charge Nulle des adsorbants BDD et BDV

Le point de charge nulle (PCN) des adsorbants a été réalisé en utilisant des flacons Erlenmeyer avec 50 ml de solution de KNO_3 0,1 M. Le pH des solutions de KNO_3 a été ajusté par 0,1 M de HCl et NaOH. Ensuite, des quantités de 0,15 g des adsorbants BDD et BDV ont été ajoutés aux échantillons contenant 50 ml des solutions de KNO_3 sous différentes valeurs de pH et ont été écoués pendant 24 h. Après la filtration, les valeurs du pH final (pH_f) ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre. La valeur PCN de chaque adsorbant a été déterminée à partir du graphe $\text{pH}_i - \text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ [101].

III.3 Préparation des solutions

Les solutions de polluants organiques utilisées dans cette étude sont le Noir Eriochrome T (NET), le Bleu de Méthylène (BM) et l'hydrocarbure le phénol, ont été fournis par *Biochem Laboratory*, Tortola-bri- Royaume-Uni. La structure moléculaire présente dans les figures Figure III.3, III.4 et III.5 était $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{S}$ et $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ pour le NET, le BM et le phénol, respectivement. Les masses molaires du NET, du BM et du phénol étaient respectivement, 461 g mol^{-1} , 319 g mol^{-1} et $94,11 \text{ g mol}^{-1}$. Les solutions aqueuses principales (1000 mg l^{-1}) ont été préparées en dissolvant 1g de soluté de polluant organique dans un litre de l'eau distillée. Ensuite, les solutions polluées ($25 - 150 \text{ mg l}^{-1}$) ont été préparées en diluant la solution principale avec l'eau déminéralisée. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés dans ces expériences pour ajuster le pH des différentes solutions polluées.



Figure III.3 : Structure moléculaire du phénol

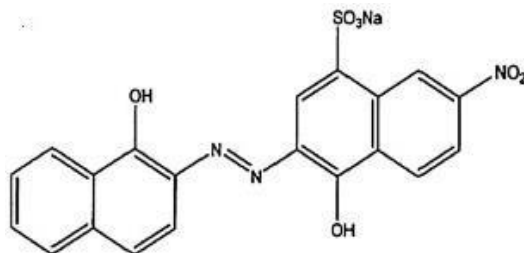
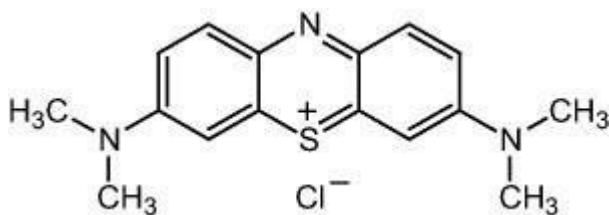


Figure III.4 : Structure moléculaire du Noir Eriochrome T



Figures III.5 : Structure moléculaire du Bleu de Méthylène

III.4 Méthodes d'analyse

III.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface des adsorbants à base des déchets de grappes de dattes et de verveine avant et après l'adsorption des polluants organiques en solution aqueuse a été prise par microscopie électronique à balayage (MEB) (modèle : Hitachi TM-1000). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de fournir des images sur la surface morphologique en balayant l'échantillon de l'adsorbant avec un faisceau d'électrons à haute tension. Elle nous fournit des informations sur la descriptive textural et la porosité des adsorbants.



Figure III.6 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

III.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les groupes fonctionnels des bio-charbons BDD et BDV ont été déterminés à l'aide d'un appareil spectroscopique en Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (modèle : Agilent Technologies Cary 600). La technique de spectroscopie infrarouge permet de mesurer la vibration des atomes au niveau des liaisons. Dans le travail que nous allons aborder, on a choisi la technique IRTF/KBr où des pastilles du KBr mélangé à l'échantillon de l'adsorbant ont préparées. Le domaine de mesure était de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.



Figure III.7 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

III.4.3 Spectrophotométrie d'absorption (UV -Visible)

L'absorbance des solutions après adsorption des polluants organiques en solution aqueuse a été déterminée par un spectrophotomètre UV-visible (modèle : Optizen 3220 UV) pour trouver la concentration du phénol et des colorants en solution aqueuse à l'équilibre. Ces polluants sont capables d'absorber des photons dans la zone de longueurs d'onde s'étend de 200 nm à 800 nm. Le principe de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur l'étude de la variation d'absorption de la lumière dans un milieu, en fonction de la concentration de la solution (loi de Beer-Lambert).

III.4.3.1 Principe de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un champ lumineux monochromatique traverse une cuve de longueur l , contenant une solution homogène organique de concentration C . Nous observons que l'absorbance de la lumière varie en fonction de la concentration comme indique l'équation Eq.10 [102].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.10}$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($l \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l : longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution (mol l^{-1}).

La longueur d'onde de la lumière maximale correspond à la longueur où l'absorbance est maximale [102]. Le domaine de la linéarité de la loi de Beer-Lambert est déterminé par la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.



Figure III.8 : Spectrophotomètre UV-visible

III.4.3.2 Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'absorbance des solutions aqueuses étudiées a été déterminée en utilisant spectrophotomètre UV-visible en mode balayage de 200 à 800 nm. Les graphes que nous avons obtenus à partir le balayage, mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution aqueuse. Les valeurs des longueurs d'onde maximales des solutions du phénol et les colorants obtenues sont présentés dans les figures suivantes :

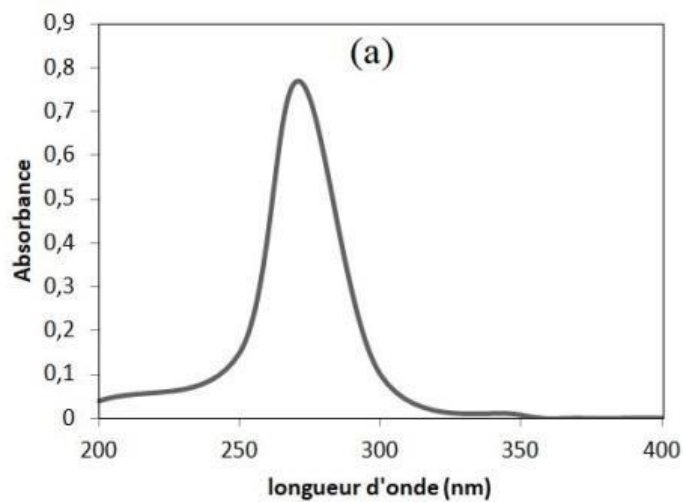


Figure II.9 : Spectre visible du phénol.

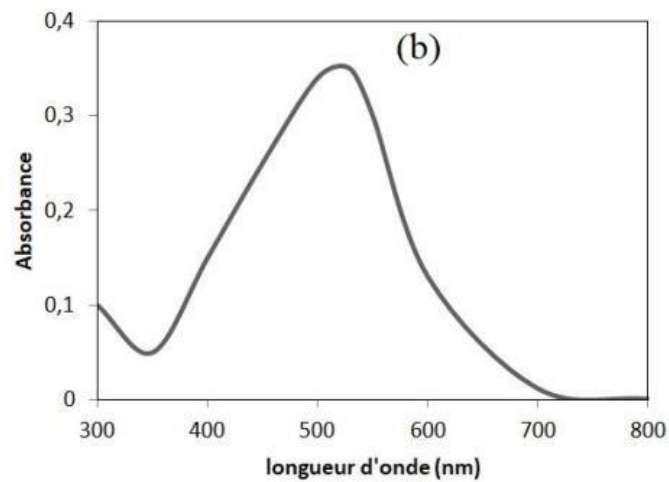


Figure II.10 : Spectre visible du Noir Eriochrome T.

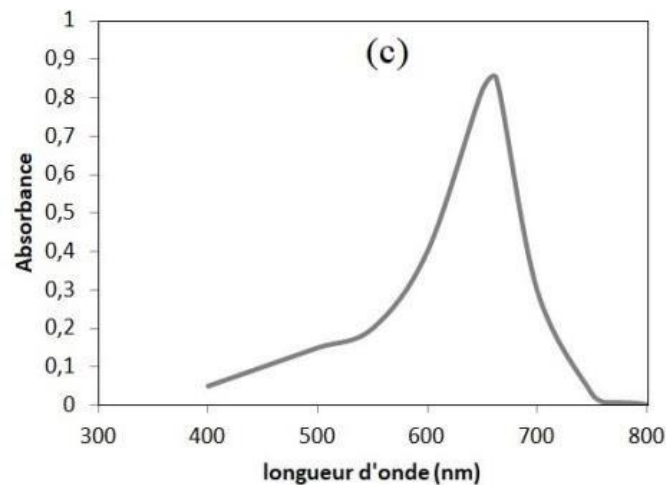


Figure III.11 : Spectre visible du Bleu de Méthylène.

III.5 Les Expériences d'Adsorption

Les expériences d'adsorption en mode batch ont été réalisées en utilisant des flacons Erlenmeyer contenant 100 ml de solution aqueuse du phénol, du NET et du BM. La concentration initiale était de 25-150 mg l⁻¹, le dosage de l'adsorbant était de 0,1- 1 g l⁻¹, et le temps de contact était de 15-120 min. Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption de ces polluants, différentes solutions de pH de 2 à 10 ont été préparées. Tous les échantillons ont été filtrés à l'aide d'un papier filtre de maille 3 pour séparer l'adsorbant de la solution aqueuse. Les concentrations du phénol, du NET et du BM à l'équilibre ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 271, 529 et 663 nm de longueur d'onde, respectivement. Tous les tests ont été effectués en triplicata ; les valeurs moyennes ont été utilisées dans ces travaux. Les quantités des polluants organiques éliminées par les adsorbants

à l'équilibre et au temps t q_e , q_t (mg g^{-1}) ont été déterminées par les équations Eq.11 et Eq.12, respectivement.

$$q_m = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{Eq. 11}$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{Eq.12}$$

Où,

C_0 : La concentration initiale de la solution aqueuse (mg l^{-1})

C_e : La concentration des polluants à l'équilibre (mg l^{-1})

C_t : La concentration des polluants au temps t (mg l^{-1})

m : Poids de l'adsorbant (g)

Les pourcentages du phénol, du NET et du BM adsorbés ont été calculés à l'aide de l'Equation Eq.13 :

$$R = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} 100 \quad \text{Eq.13}$$

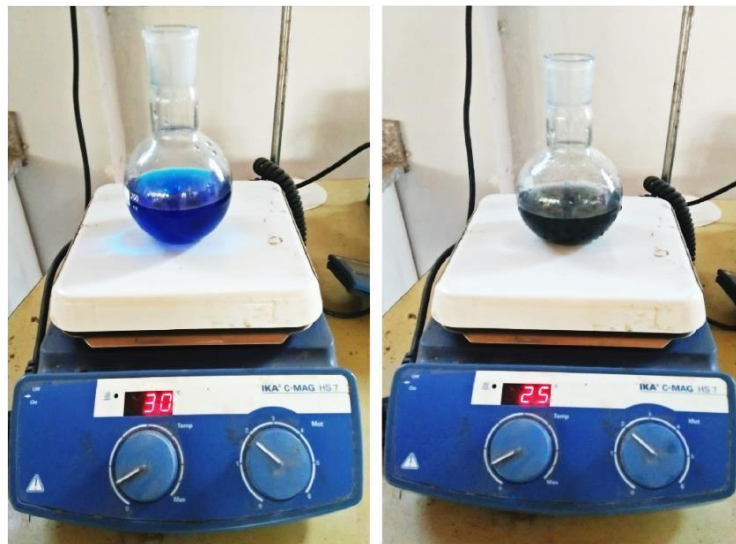


Figure III.12 : Procédure d'adsorption.

Chapitre IV:
Caractérisation des adsorbants

Introduction

Afin d'étudier l'efficacité des adsorbants préparés par calcination des déchets de grappes de dattes (BDD) et de verveine (BDV), il est nécessaire de déterminer les caractérisations de ces bio-charbons. Ce chapitre montre les résultats de caractérisations de ces adsorbants par différentes méthodes physico-chimiques. Parmi ces méthodes ; la détermination du point de charge nulle des adsorbants par la méthode d'addition de sel, la surface morphologique des bio-charbons à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) et la confirmation d'existence des groupes fonctionnels sur la surface des adsorbants préparés en utilisant le spectromètre en Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

IV.1 Le pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

La charge de la surface de bio-charbon peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{PCN} . Le point de charge nulle (PCN) représente le pH auquel la charge de la surface de l'adsorbant est neutre [17]. Ce paramètre est très important dans la procédure d'adsorption quand les forces électrostatiques existent. Les Figures IV.1 et IV.2 présentent la différence entre les valeurs de pH initiales et finales en fonction du pH initial, les pH_{PCN} ont été déterminés à partir l'intersection du tracé avec l'axe des abscisses. D'après les Figures IV.1 et IV.2, les pH_{PCN} de la surface des adsorbants BDD et BDV sont 5,8 et 6,2, respectivement. Ce qui signifie qu'à ces pH, les capacités d'échange des cations et des anions sont égales, respectivement. Lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{PCN} , la charge de surface du bio-charbon est négative, ce qui peut s'expliquer par la désorption du proton (H^+). Cependant, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PCN} , la charge de surface de l'adsorbant devient positive. Ce résultat est dû à l'absorption de la charge positive (H^+) [17].

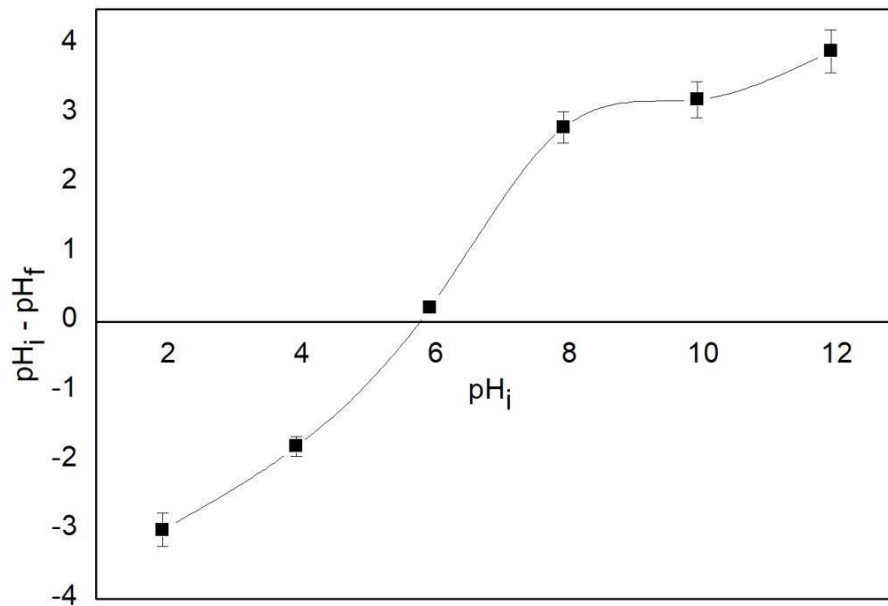


Figure IV.1 : Le point de charge nulle de BDD

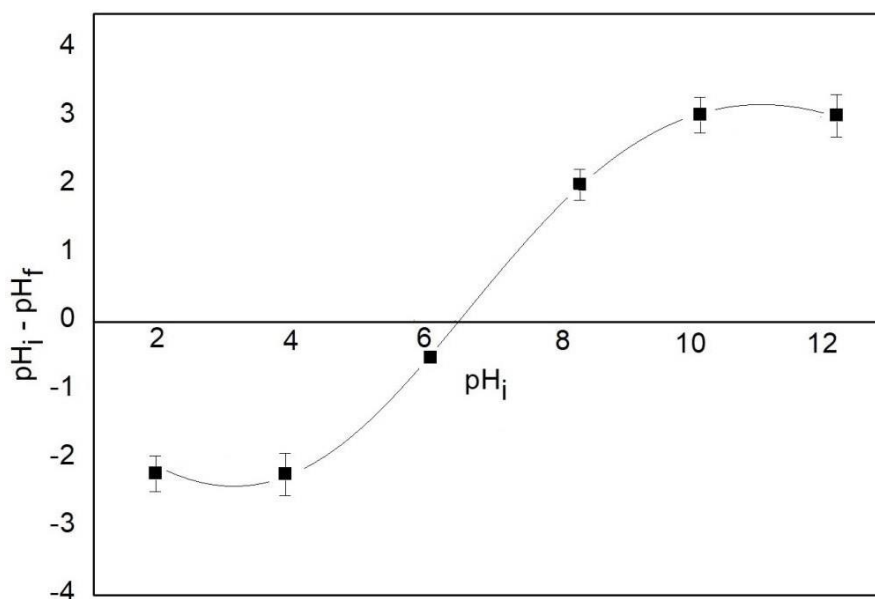


Figure IV.2 : Le point de charge nulle de BDV

IV.2 La surface Morphologie des adsorbants

Les Figures IV.3 et IV.4 illustrent la morphologie des bio-charbons à base des déchets de grappes de dattes et des déchets de verveine avant et après l'adsorption des polluants organiques en solutions aqueuses. Le grossissement est de 4000 fois. Avant l'adsorption (Figures IV.3.a et IV.4.a), la structure des bio-charbons BDD et BDV se présente sous forme poreuse alors qu'un grand nombre de sites actifs sont libres, cette structure permet aux

polluants organiques de pénétrer à l'intérieur de ces pores actifs et d'améliorer l'adsorption des molécules du phénol et des colorants NET et BM par ces adsorbants [103]. Après le mécanisme d'adsorption les polluants organiques en solutions aqueuses (Figures IV.3.b et IV.4.b), la structure de BDD et de BDV s'est révélée imperméable alors que les pores étaient couverts par les molécules organiques. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la majorité des sites actifs étaient fermés et devenus moins perméables. Les pores des biocharbon ont été occupés par les molécules des polluants organiques après l'adsorption.

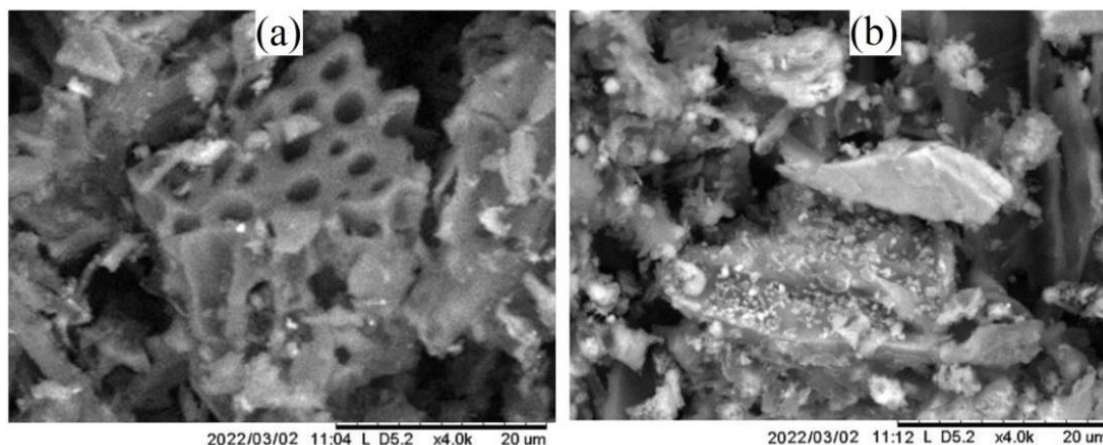


Figure IV.3 : La surface Morphologie de BDD, (a) avant l'adsorption, (b) après l'adsorption

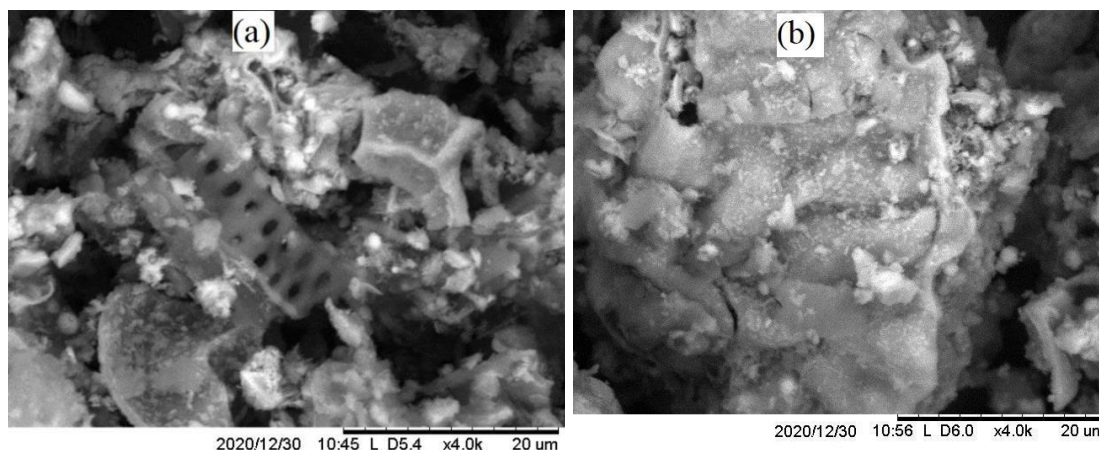


Figure IV.4 : La surface Morphologie de BDV, (a) avant l'adsorption, (b) après l'adsorption

IV.3 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF/KBr)

Les Figures IV.5 et IV.6 montrent le spectre infrarouge de la surface des adsorbants BDD et BDV avant adsorption. Pour l'adsorbant BDD, les principales bandes spectrales de transmission ont été observées à 3451, 1588, 1470, et 1122 cm^{-1} . Une bande large observée à 3451 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyles (OH^-), la bande à 1588 cm^{-1} est assignée à

l'étirement N-H (groupes amines), et celle à 1470 cm^{-1} est liée à la vibration de liaison C-H. Enfin, la dernière bande spectrale à 1122 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de liaison C-C. Selon le spectre d'infrarouge de la surface de BDV (Figure IV.6), de nombreuses bandes de transmittance ont été détectées à différents nombres d'onde, à savoir 3392 , 1577 , 1418 , 1350 , 1194 et 1040 cm^{-1} . Bien qu'une autre bande soit visible entre 900 et 700 cm^{-1} . Des bandes larges à 3392 , 1350 , 1194 et 1040 cm^{-1} sont attribués aux groupes hydroxyles (étirement OH). De plus, les pics à 1577 et 1418 cm^{-1} sont attribués aux flexions C=C et N=N, respectivement. Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) d'absorption comprises entre $900 - 700\text{ cm}^{-1}$, sont dues à l'étirement aromatique. Les spectres IRTF/KBr démontrent que ces bio-charbons provenant des déchets de grappes de dattes vides (BDD) et des déchets de verveines (BDV) peuvent être utilisés comme des adsorbants pour éliminer les polluants organiques en solutions aqueuses, en raison de ses différents groupes fonctionnels qui incluent ; les groupes hydroxyles, aromatiques, amines et alkyles [104].

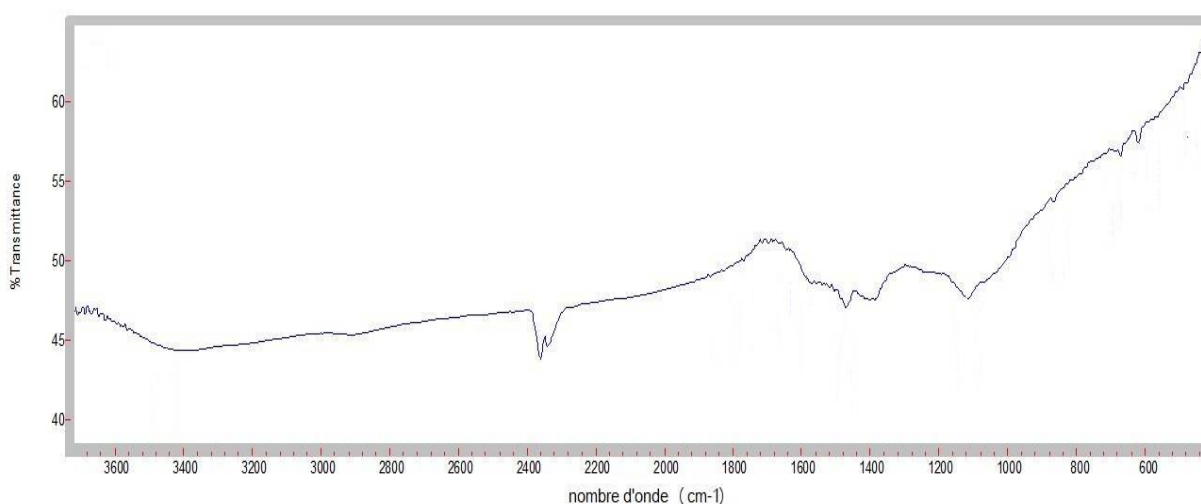


Figure IV.5 : Spectre infrarouge de l'adsorbant BDD

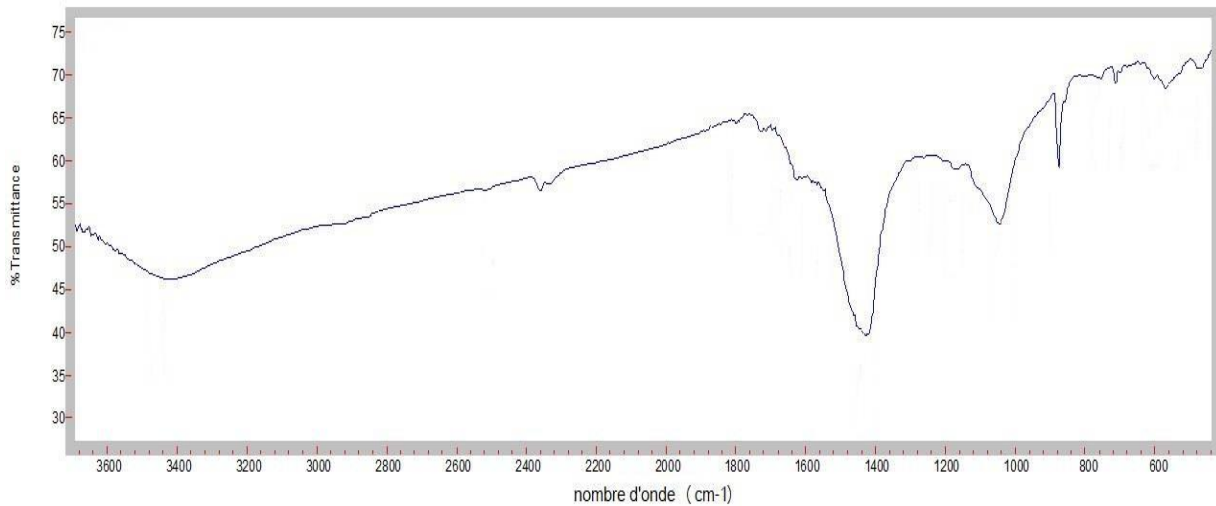


Figure IV.6 : Spectre infrarouge de l'adsorbant BDV

IV.4 Conclusion

Cette investigation est portée sur les caractérisations des matériaux adsorbants préparés à base des déchets de grappes de dattes et de verveine: il apparait à travers les différentes méthodes physico-chimiques, parmi lesquelles ; Le pH de point de charge nulle, la surface morphologique des adsorbants et l'analyse spectroscopique en Infrarouge. Les caractérisations morphologiques des surfaces des bio-charbons préparés ont montré que nous pouvons conclure que ces matériaux peuvent être considérés comme adsorbants pour la rétention des polluants organiques en solutions aqueuses.

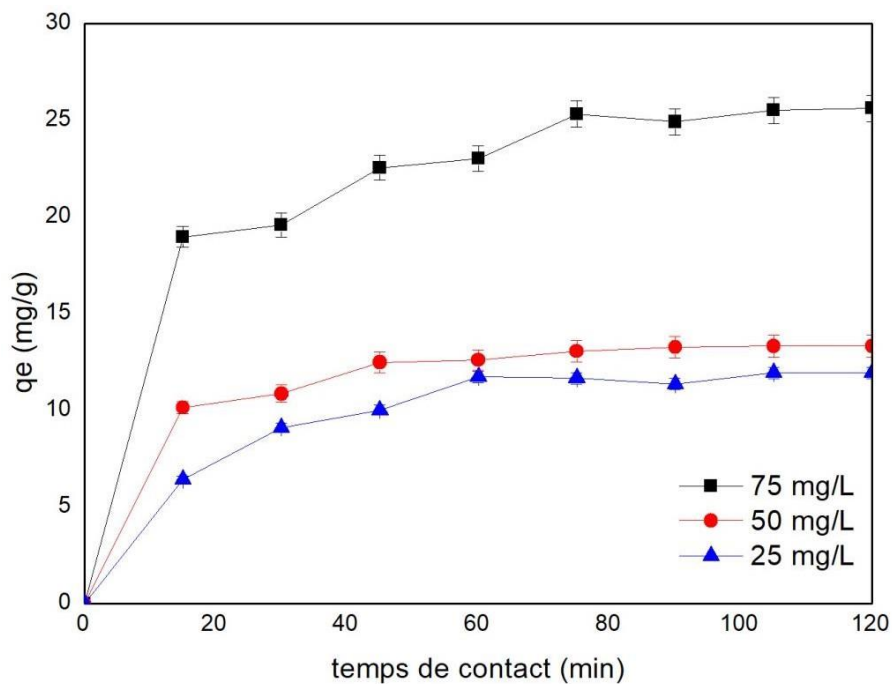
Chapitre V:
Étude de l'élimination du phénol par
BDD et BDV

Introduction

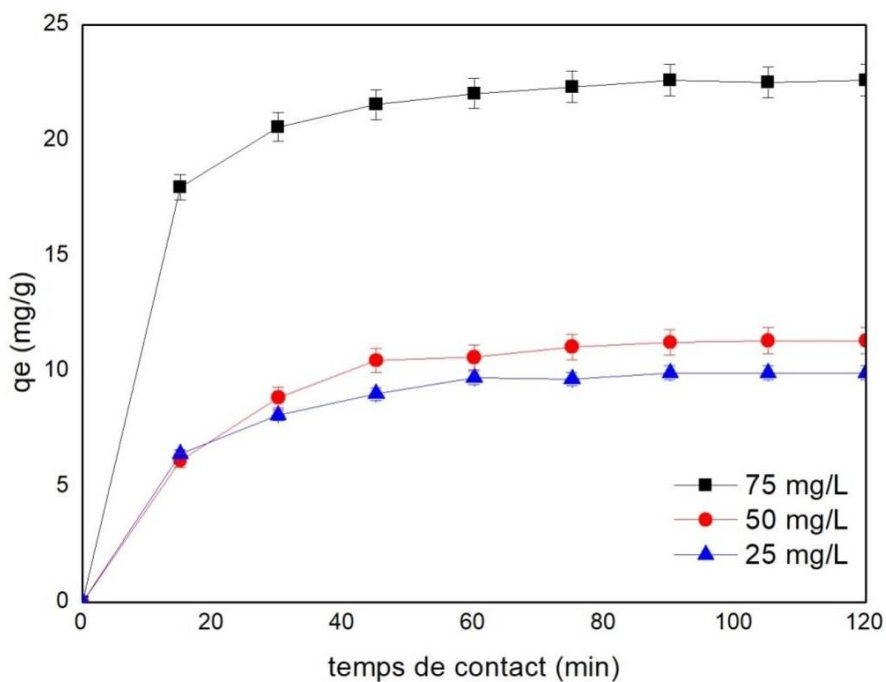
Dans ce chapitre, nous étudions la capacité d'adsorption des bio-charbons provenant des déchets de grappes de dattes et de verveine sur le phénol. L'étude présente l'influence de plusieurs conditions sur l'adsorption, tels que l'effet du temps de contacts, le pH de solution, la concentration initiale du phénol, la quantité d'adsorbant et la température. Après l'étude expérimentale, nous modélisons les résultats expérimentaux par l'étude des isothermes d'adsorption aux modèles de Langmuir et de Freundlich. Ensuite, nous tenterons à modéliser les résultats en utilisant les modèles cinétiques : équations de vitesse du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre.

V.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol

L'effet du temps de contact sur l'élimination du phénol par les adsorbants BDD et BDV a été montré dans les Figures V.1 et V.2, respectivement. Les expériences ont été réalisées à différents temps de contact (15 - 120 min) et en faisant varier la concentration initiale (25, 50 et 75 mg l⁻¹). La quantité d'adsorbant de BDD et de BDV a été fixée à 0,1 g l⁻¹. Les résultats obtenus par les Figures V.1 et V.2 montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et avec la concentration initiale du phénol en solution aqueuse. Selon les graphes illustrés dans les Figures V.1 et V.2, nous remarquons que les capacités d'adsorptions de BDD et de BDV augmentent rapidement de 0 min à 15 min pour chaque concentration initiale, ceci en raison de la disponibilité de la surface active des adsorbants [105]. Ensuite, l'élimination du phénol a augmenté lentement de 15 à 75 minutes, cela est dû à la diminution des sites actifs libres au niveau de la surface des bio-charbons [106]. Enfin, le processus d'adsorption a atteint l'équilibre pour toutes les concentrations initiales, ce qui peut être expliqué par le fait que toutes les surfaces actives libres de BDD et de BDV étaient occupées par les molécules du phénol. A l'équilibre, les capacités d'adsorptions pour des concentrations en phénol de 25, 50 et 75 mg l⁻¹ sont respectivement, 11,93; 13,33 et 25,62 mg g⁻¹ pour le bio-charbon à base des déchets de dattes (BDD) et 09,93; 11,33 et 22,62 mg g⁻¹ pour le bio-charbon à base des déchets de verveine (BDV).



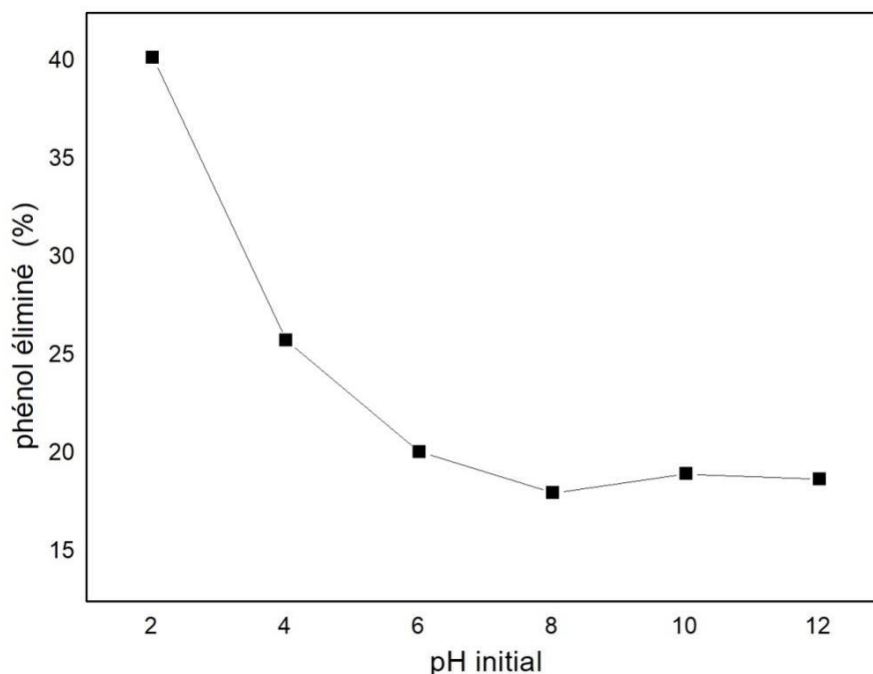
Figures V.1 : Effet du temps de contact sur l'élimination du phénol par BDD



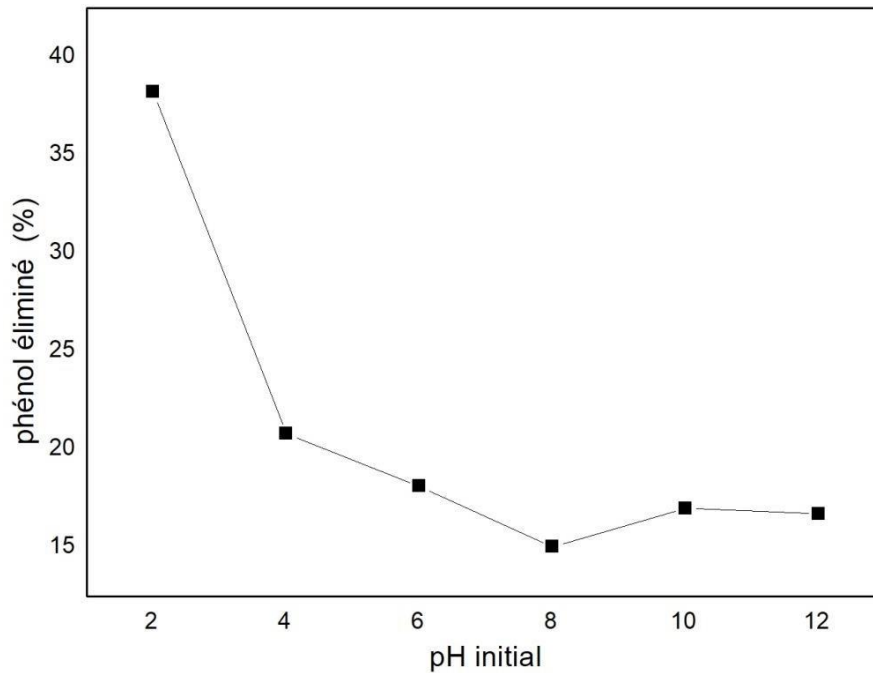
Figures V.2 : Effet du temps de contact sur l'élimination du phénol par BDV

V.2 Effet des solutions du pH sur l'élimination du phénol

Les résultats obtenus dans les Figures V.3 et V.4 révèlent l'effet des solutions du pH sur l'élimination du phénol par le bio-charbon à base des déchets de grappes de dattes (BDD) et de verveine (BDV), respectivement. Le processus d'adsorption a été réalisé avec 1 g l^{-1} de bio-charbon, le temps de contact était de 60 min, la concentration initiale du phénol en solution aqueuse était 50 mg l^{-1} et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Les profils des graphes sont clairement montrés qu'à $\text{pH} = 2$, le pourcentage du phénol adsorbé par le BDD et BDV était élevé d'environ 41 % et 39 % respectivement, ceci parce que le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$ ($\text{pH}_{\text{PCN}} = 6.5$). Les surfaces de BDD et de BDV ont une charge positive (H_3O^+) qui permet l'interaction entre les ions du phénol et la charge positive de la surface de l'adsorbant [107]. Cependant, l'augmentation du pH de la solution de 6 à 12 diminue l'efficacité de l'élimination des molécules du phénol en solutions aqueuses à 22 % et 17 % pour les adsorbants BDD et BDV, respectivement, dû au $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ (voir Figures IV.1 et IV.2), où la charge de la surface des bio-charbons devient négative (OH^-), due à la diminution des interactions entre la molécule du phénol et les adsorbants. Par conséquent, l'efficacité de l'adsorption de BDD et de BDV diminue.



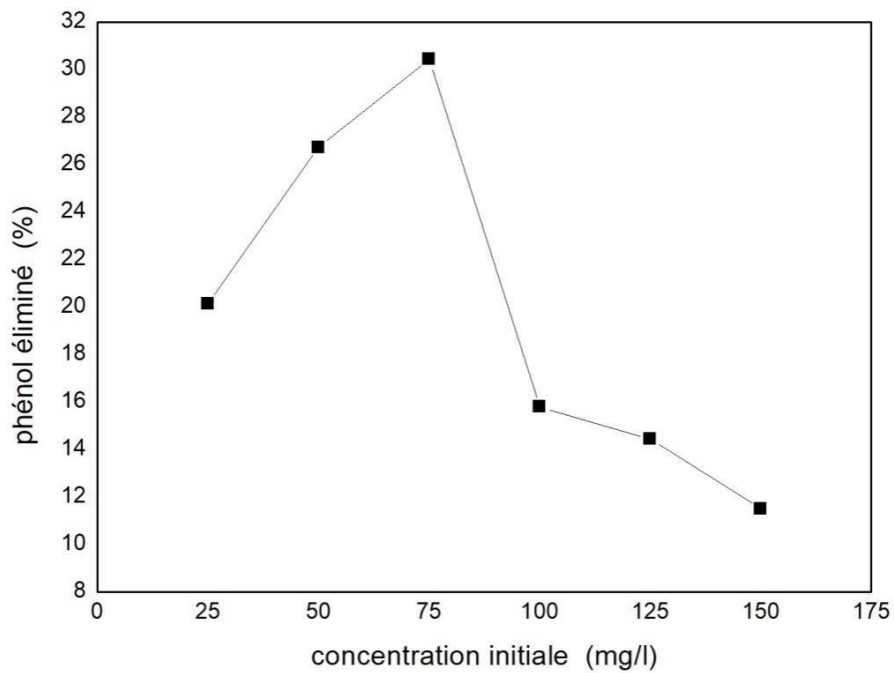
Figures V.3 : Effet du pH sur l'élimination du phénol par BDD



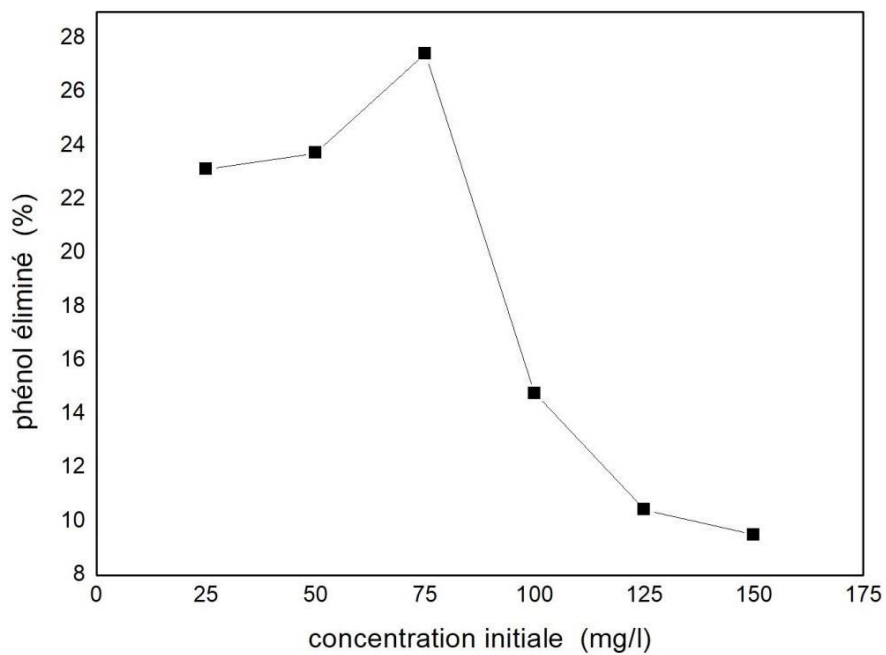
Figures V.4 : Effet du pH sur l'élimination du phénol par BDV

V.3 Effet de la concentration initiale sur l'élimination du phénol

Les graphes dans les Figures V.4 et V.5 illustrent l'effet de la concentration initiale sur l'élimination du phénol par les adsorbants BDD et BDV, respectivement. Les expériences ont été réalisées à pH 6, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min du temps de contact et 1 g l^{-1} de quantité d'adsorbant. D'après les résultats obtenus les profils se divisent en deux phases. Dans la première phase, les pourcentages d'élimination du phénol sont passés de 20,15 à 30,39 % pour le BDD et de 23,14 à 27,45 % pour le BDV avec l'augmentation de la concentration initiale de 25 à 75 mg l^{-1} . Ensuite, les rendements du phénol ont diminués de 30,39 % à 11,48 % pour BDD et de 27,45 à 09,51 % pour BDV avec l'augmentation de la concentration initiale de 75 à 150 mg l^{-1} , ceci est dû du fait que toutes les surfaces actives du bio-charbon à base des déchets de grappes de dattes et de verveine ont été occupées par les molécules du phénol [108]. Les pourcentages d'élimination les plus élevés sont observés à 75 mg l^{-1} pour les deux adsorbants qui sont de 30,39 % et 27,45 % pour BDD et BDV, respectivement. Cela est dû au processus de transfert de masse entre la surface active des adsorbants et les molécules du phénol qui sont maximales [109].



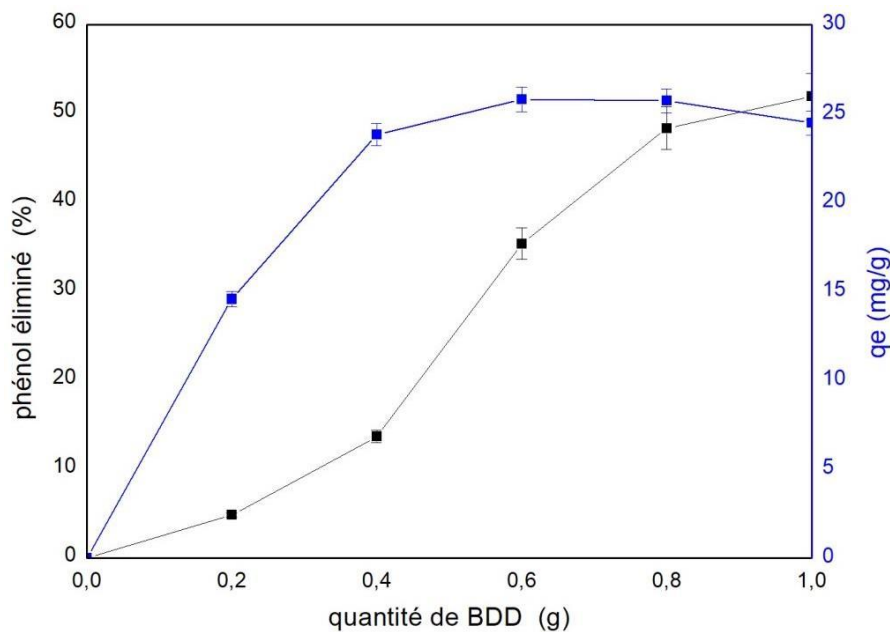
Figures V.5 : Effet de concentration initiale sur l'élimination du phénol par BDD



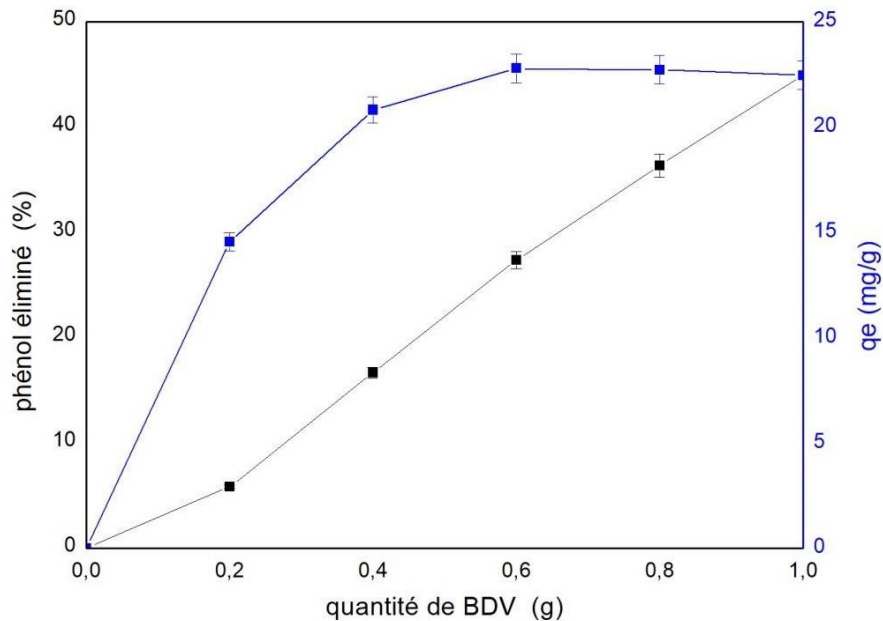
Figures V.6 : Effet de concentration initiale sur l'élimination du phénol par BDV

V.4 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du phénol

Les graphiques des Figures V.7 et V.8 présentent l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du phénol en solution aqueuse par BDD et BDV. Les paramètres ; pH 6, T=25°C, concentration initiale de 50 mg l⁻¹ et temps de contact 60 min ont été utilisés dans ces expériences. Selon la tendance d'élimination du phénol, les pourcentages d'élimination augmentent de 0 à 51% et de 0 à 45% avec l'augmentation de la dose de BDD et de BDV (0 à 1 g l⁻¹), respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la disponibilité d'un grand nombre de sites libres actifs, ce qui est la raison principale pour augmenter le rendement d'élimination du phénol en solution aqueuse [110]. Cependant, d'après la deuxième tendance, la capacité d'adsorption augmente rapidement de 0 à 26,5 et de 0 à 22,8 mg g⁻¹ avec l'augmentation des quantités de BDD et de BDV, respectivement. Ensuite, la quantité de phénol éliminée a diminué lentement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, ceci étant dû aux phénomènes de désorption entre les adsorbants et les molécules du phénol.



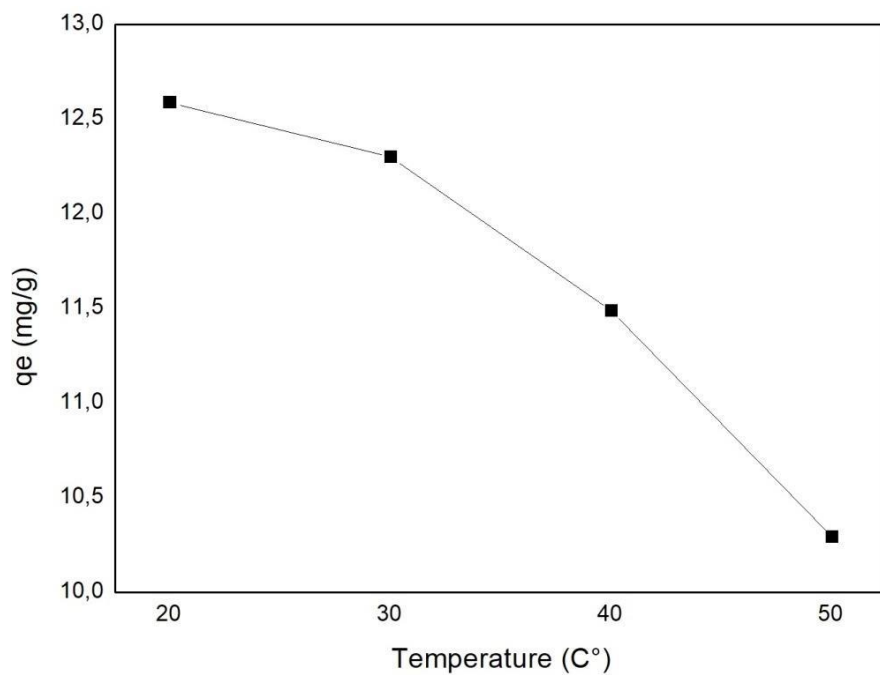
Figures V.7 : Effet de la quantité de BDD sur l'élimination du phénol



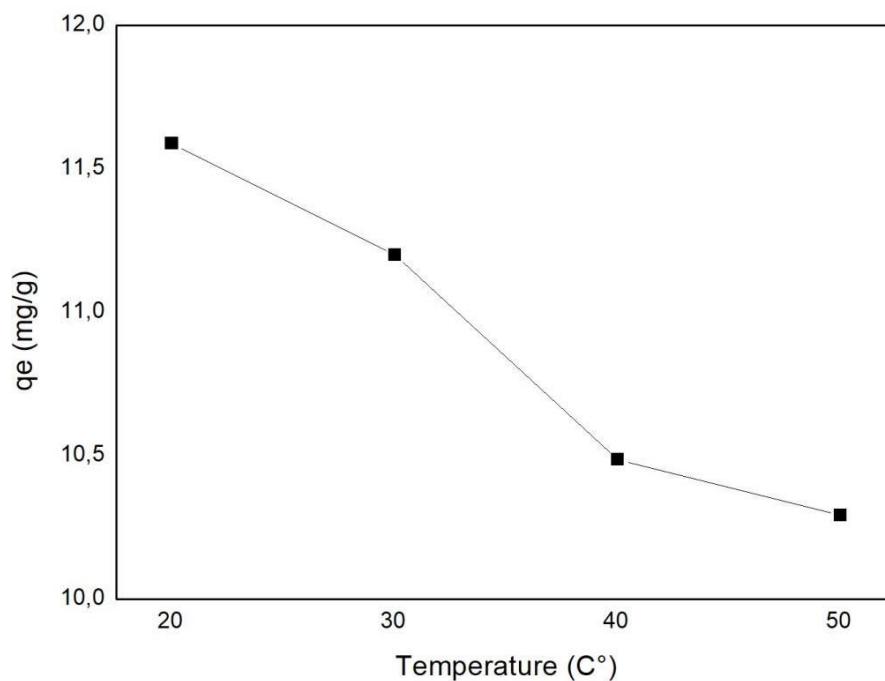
Figures V.8. Effet de la quantité de BDV sur l'élimination du phénol

V.5 Effet de la température sur l'élimination du phénol

L'effet de la température sur l'adsorption du phénol par BDD et BDV sont illustrés dans les Figures V.9 et V.10, respectivement. Les expériences ont été réalisées en faisant varier la température de 20 à 50 °C, pH= 6, $C_0 = 75 \text{ mg l}^{-1}$, et la dose des adsorbants a été fixée à $0,1 \text{ g l}^{-1}$. Selon le profil de la Figure V9, la capacité d'adsorption de bio-charbon à base de grappes de dattes a été diminuée avec l'augmentation de température de $12,59$ à $10,9 \text{ mg g}^{-1}$. En parallèle, d'après la tendance de la Figure V10, l'adsorption du phénol en solution aqueuse par le bio-charbon à base de déchets de verveine a diminué avec l'augmentation de la température de $11,5$ à $10,3 \text{ mg g}^{-1}$. Ces résultats peuvent être expliqués par le type de processus de sorption sur BDD et BDV qui pourrait être exothermiques [16].



Figures V.9 : Effet de la température sur l'élimination du phénol par BDD



Figures V.10 : Effet de la température sur l'élimination du phénol par BDV

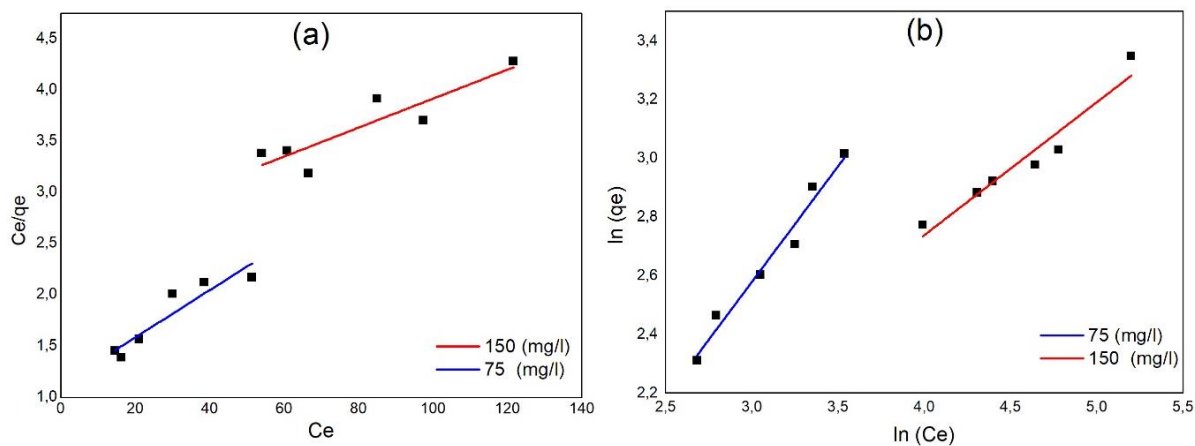
V.6 Isotherme d'adsorption

Les Figures V.11. (a) et V.12. (a) présentent le tracé de l'isotherme de Langmuir C_e/q_e en fonction de C_e pour le processus d'adsorption par les adsorbants BDD et BDV, respectivement. Le tracé est clairement représenté par une ligne droite pour chaque concentration initiale (75 et 150 mg l⁻¹). La capacité d'adsorption maximale (q_m) et le coefficient de Langmuir (K_L) ont été calculés en utilisant la pente et l'interception de ces tracés. Les résultats de l'étude d'isotherme de Langmuir qui sont illustrées dans le tableau V.1 et V.2. Selon les valeurs de K_L qui était estimée entre 0 et 1, révèlent que le processus d'adsorption de BDD et BDV sur le phénol est favorable [111]. Les capacités d'adsorption monocouche de BDD et BDV sur l'élimination du phénol ont été résumés dans les tableaux V.1 et V.2.

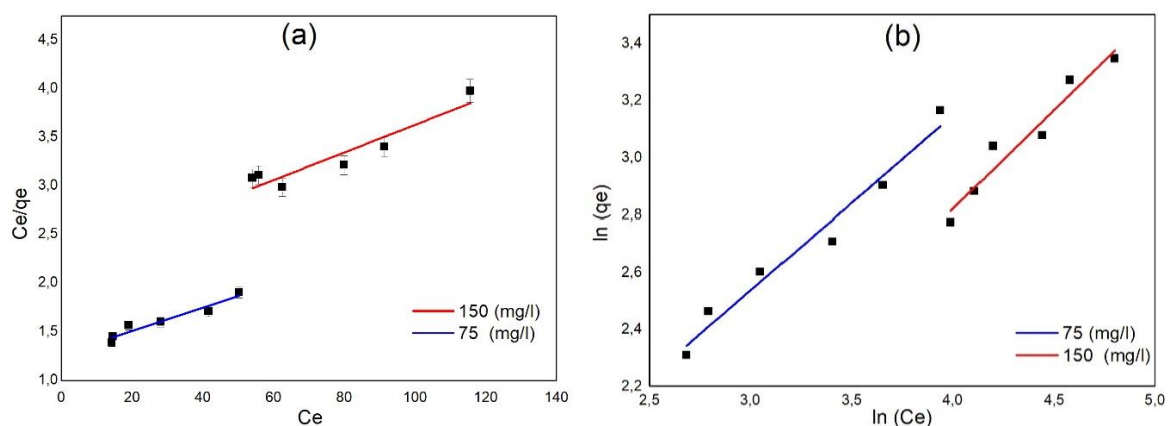
Les Figures V.11. (b) et V.12. (b) illustrent la tendance de l'isotherme de Freundlich $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour BDD et BDV, respectivement. Les lignes droites que l'on peut voir dans les graphes, peuvent être utilisées pour déterminer la constante de Freundlich (K_F) et l'intensité d'adsorption ($1/n$). Le coefficient de régression R^2 de chaque isotherme, a été calculé à partir de ces droites. Ce coefficient évalue le modèle qui est plus adéquat que les autres pour ajuster le processus d'adsorption.

Les valeurs calculées des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont présentées dans les Tableaux V.1 et V.2. Selon les valeurs R^2 , le modèle isotherme de Freundlich a mieux évalué l'adsorption du phénol pour les deux adsorbants que le modèle de Langmuir, ce qui peut être expliqué par la surface hétérogène des adsorbants BDD et BDV [112]. Les valeurs de l'intensité d'adsorption (n) sont comprises entre 1 et 10 (Tableaux V.1 et V.2), ce qui signifie que le processus d'adsorption est favorable pour les deux adsorbants. Cela peut s'expliquer par l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants avec l'augmentation des valeurs de n [113].

Les présents adsorbants ont une capacité performante pour éliminer le phénol d'une solution aqueuse par rapport à d'autres études précédentes dans la littérature. Des études précédentes ont utilisé des adsorbants à base de biomasse pour l'adsorption du phénol, comme les déchets d'écorce d'acacia noir (98,57 mg g⁻¹) [17], les feuilles de neem (74,71 mg g⁻¹) [18], du charbon actif de peaux de banane (71,43 mg g⁻¹) [8], et des déchets de pelures d'orange et de thé (70 mg g⁻¹) [19]



Figures V.11. (a) / (b), Isotherme de Langmuir/ Freundlich pour l'adsorption du phénol sur BDD



Figures V.12 : (a) / (b), Isotherme de Langmuir/ Freundlich pour l'adsorption du phénol sur BDV

Tableau V.1 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phénol par BDD

	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
75 mg^l⁻¹	53,68	0,011	0,9005	1,23	1,01	0,9511
150 mg^l⁻¹	76,92	0,006	0,8406	2,52	2,21	0,9105

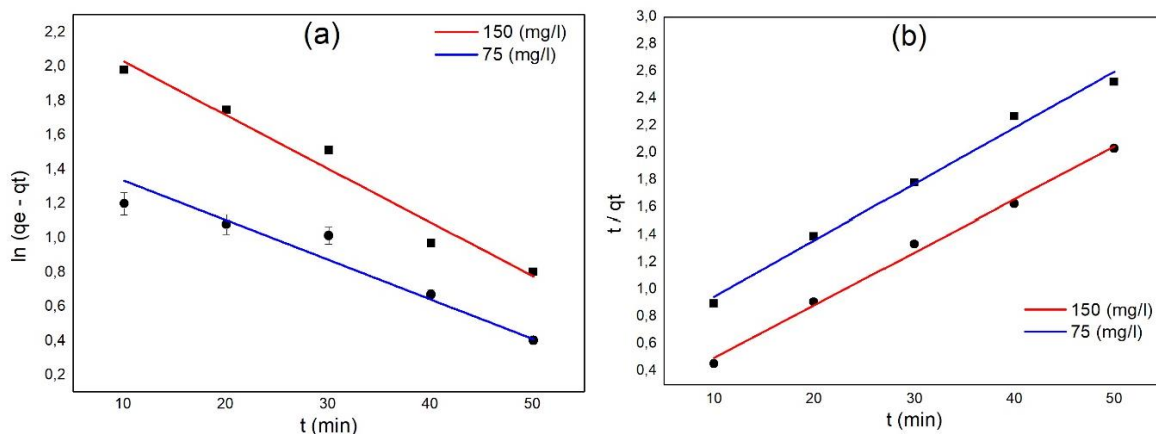
Tableau V.2 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de phénol par BDV

	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
75 mg l⁻¹	43,29	0,020	0,8688	2,02	1,36	0,9677
150 mg l⁻¹	70,92	0,005	0,8025	1,05	1,44	0,9414

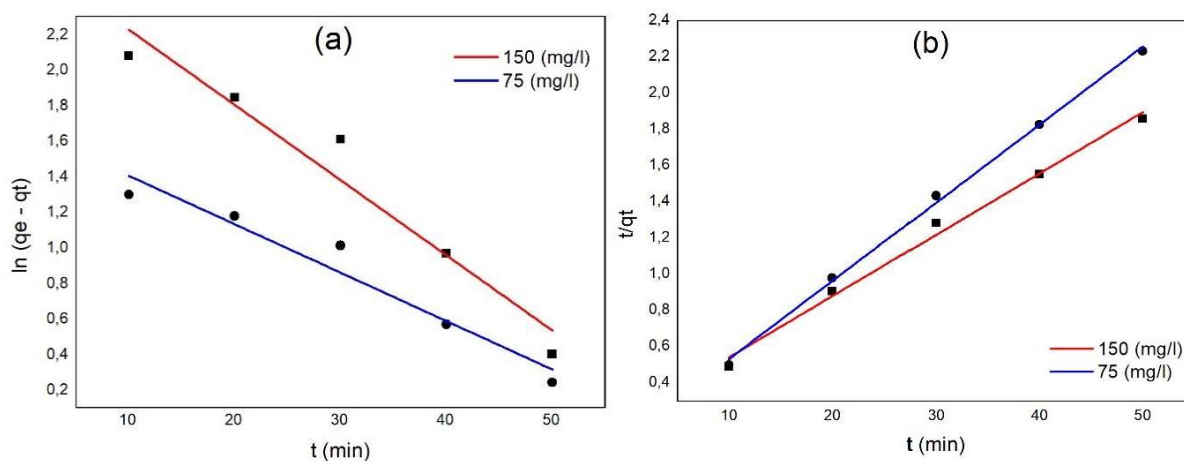
V.7 Étude cinétique

Les graphiques des Figures V.13 et V.14 analysent des expériences de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour les adsorbants BDD et BDV, respectivement. Il est clair que les tracés des modèles cinétiques $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , et t/q_t en fonction de t étaient des lignes droites. Selon la pente et l'interception de chaque isotherme cinétique, différents paramètres expérimentaux ont été obtenus, qui sont q_e , K_1 , K_2 et R^2 . Les résultats de ces recherches ont été présentés dans les Tableaux V.3 et V.4.

Les coefficients de régression R^2 du pseudo-premier ordre pour des concentrations en phénol de 75 et 150 mg l⁻¹ sont respectivement, 0,87 et 0,90 pour le bio-charbon à base des déchets de dattes (BDD), et sont 0,94 et 0,95 pour le bio-charbon à base des déchets de verveine (BDV). Ces résultats montrent que le premier ordre ne correspond pas bien à cette adsorption. Cependant, les coefficients R^2 du pseudo-deuxième ordre sont d'environ 0,99 pour chaque concentration initiale et pour les deux adsorbants, ces valeurs signifient que le pseudo-deuxième ordre est le bon modèle pour adapter l'élimination du phénol par les adsorbants BDD et BDV en solutions aqueuses. De plus, les valeurs expérimentales et calculées de la quantité maximale du phénol adsorbée pour le modèle pseudo-deuxième ordre sont convergentes, comparées au pseudo-premier ordre qui sont divergentes [16].



Figures V.13 : (a) /(b), cinétique d'adsorption de phénol sur le BDD pour le modèle Pseudo-premier ordre/Pseudo-deuxième ordre



Figures V.14 : (a) /(b) cinétique d'adsorption de phénol sur le BDV pour le modèle Pseudo-premier ordre/Pseudo-deuxième ordre

Tableau V.3 : Les modèles Pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Phénol par BDD

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre		
	q_{exp}	q_{cal}	K_1	R^2	q_{cal}	K_2	R^2
75 mg^l⁻¹	25,23	04,77	0,054	0,867	24,22	0,0032	0,9874
150 mg^l⁻¹	27,04	10,36	0,181	0,899	26,25	0,0091	0,9933

Tableau V.4 : Les modèles Pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de Phénol par BDV

	Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
	q_{exp}	q_{cal}	K_1	R^2	q_{cal}	K_2	R^2
75 mgl^{-1}	23,30	5,34	0,063	0,9463	23,20	0,0184	0,9981
150 mgl^{-1}	27,69	14,13	0,097	0,9498	29,58	0,0056	0,9924

V.8 Conclusion

Des expériences d'adsorption en mode batch ont été réalisées à différents paramètres à savoir : le temps de contact, la dose des adsorbants, la concentration initiale, le pH de la solution et la température. Les pourcentages maximaux d'élimination du phénol à $m = 1 \text{ g l}^{-1}$, $T = 20 \text{ C}^\circ$ et $C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$ sont 52% et 45% pour les bio-charbons BDD et BDV, respectivement.

L'isotherme de Freundlich est le meilleur modèle pour présenter les données d'adsorption du phénol en solution aqueuse par ces deux adsorbants. L'isotherme de pseudo-deuxième ordre s'est révélée comme étant le meilleur modèle pour décrire l'étude cinétique comparé au modèle de pseudo-premier ordre. Selon les résultats, les bio-charbons BDD et BDV proposés peuvent être utilisés comme adsorbants efficaces pour éliminer le phénol en eaux industrielles déversées. De plus, ils sont considérés comme de produits écologiques et respectueux à l'environnement.

Chapitre VI:
Étude de l'élimination des colorants par
BDD et BDV

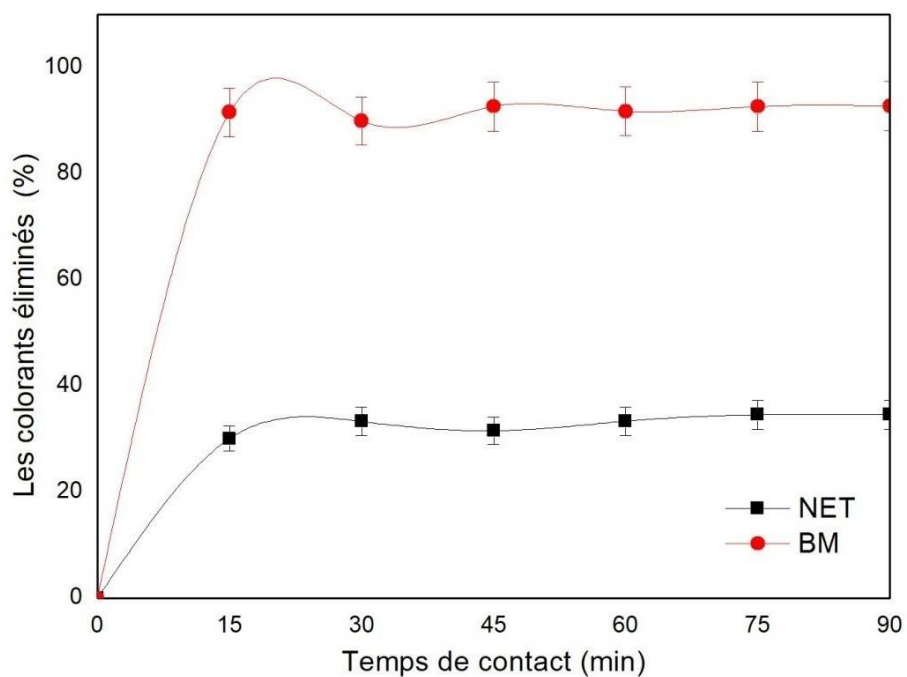
Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du Noir Eriochrome T (NET) et du bleu de méthylène (BM) sur les bio-charbons que nous avons élaborés à base des déchets de grappes de dattes et de verveine (BDD et BDV), ainsi que l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la quantité de bio-charbon et la température sur la capacité d'adsorption des adsorbants préparés dans cette investigation.

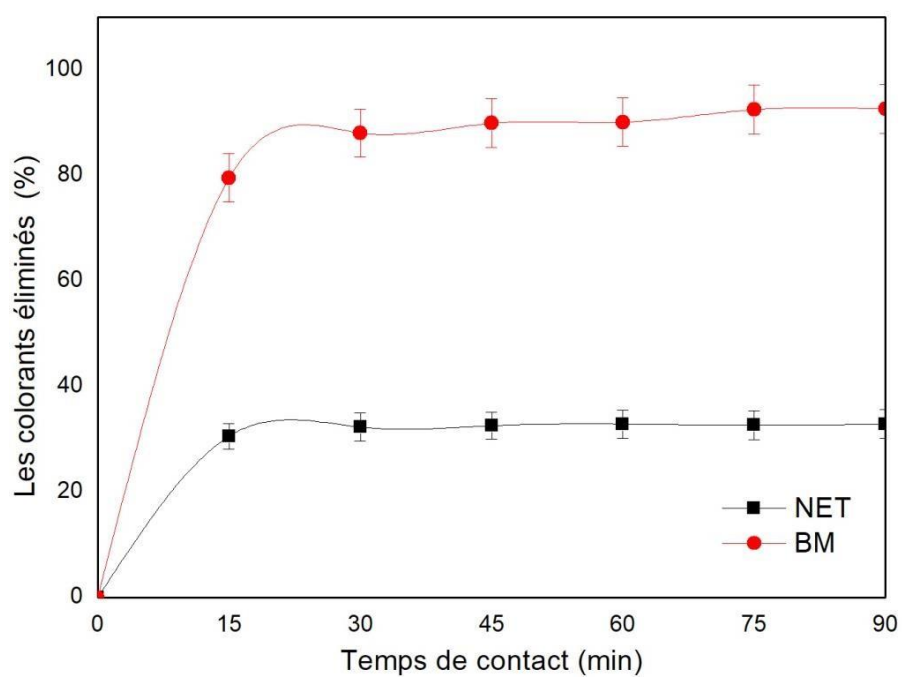
La simulation de notre étude consiste à appliquer les isothermes d'adsorption aux modèles de Langmuir et de Freundlich et l'étude cinétique aux modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, afin de comprendre les mécanismes d'adsorption des colorants sur nos adsorbants tels que : la nature de la liaison, la capacité maximale d'adsorption et les limites d'application de ces modèles.

VI.1 Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM

Les Figures IV.1 et IV.2 illustrent l'effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM par les adsorbants BDD et BDV, respectivement. Les expériences ont été effectuées dans les conditions normales en variant le temps de contact (0 - 90 min) et la concentration initiale des colorants étant fixée à 50 mg l⁻¹. Ainsi, la quantité d'adsorbant de BDD et de BDV a été prise à 0,5 g l⁻¹. Les pourcentages des colorants éliminés par les adsorbants BDD et BDV ont augmentés rapidement dans les 15 premières minutes d'adsorption pour chaque polluant. Ces résultats sont dus à la disponibilité des sites actifs sur le BDD et le BDV [114]. Ensuite, le processus d'adsorption a augmenté progressivement car il y avait moins de sites actifs. Après 60 min, la sorption a atteint l'équilibre auquel le pourcentage d'élimination des colorants NET et MB par BDD était enregistré à 34% et 93%, et celui par BDV était à 30 % et 90 %, respectivement. Ces résultats signifient qu'il n'y a plus de colorant à adsorber et que tous les sites actifs ont été occupés par les colorants NET et MB. Cela peut être expliqué par la présence de la force répulsive entre l'absorbant et l'adsorbat [115].



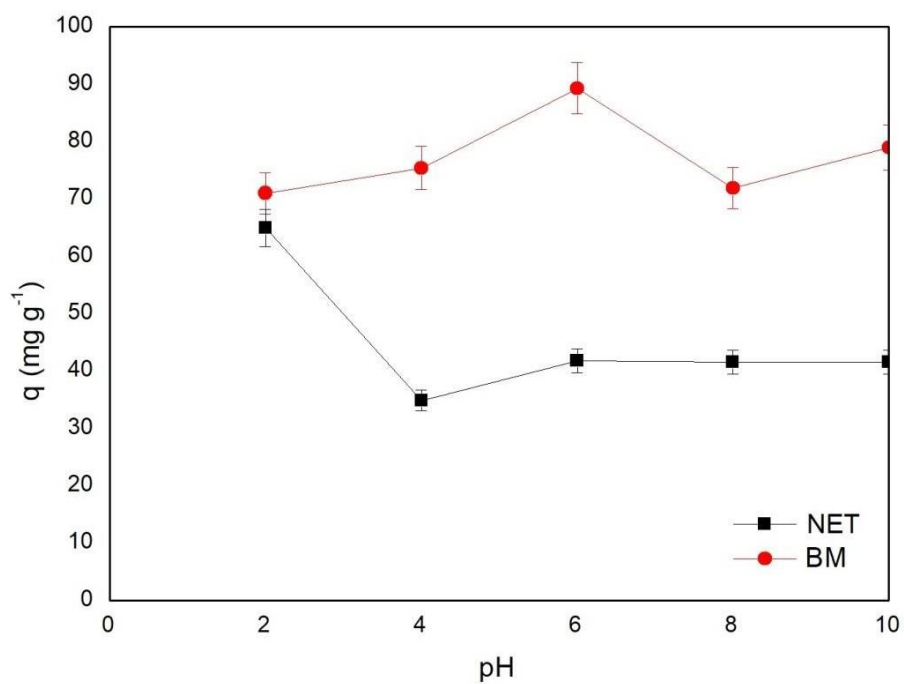
Figures VI.1 : Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM par BDD



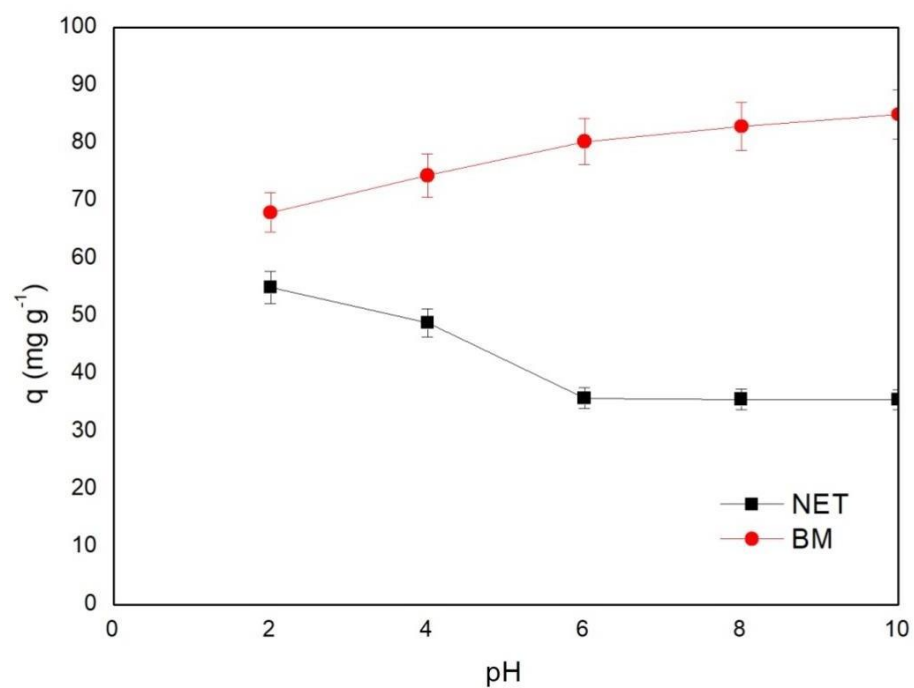
Figures VI.2 : Effet du temps de contact sur l'élimination du NET et du BM par BDV

VI.2 Effet du pH de solution sur l'élimination du NET et du MB

Dans cette partie de l'étude, les résultats obtenus sur l'effet du pH de la solution variant de 2 à 10 sont représentés dans les Figures VI.3 et VI.4. Les paramètres fixés pour cette étude sont comme suit : la concentration initiale est de 25 mg l^{-1} , la dose d'adsorbant est prise à $0,02 \text{ g}$, le temps de contact est de 45 min et enfin la température est ajustée à 25°C . Pour la rétention du bleu de méthyle (BM) par les adsorbants (Figures VI.3 et VI.4), les données révèlent que la capacité d'adsorption minimale de BDD et BDV observée à $\text{pH}=2$ est de 71 mg g^{-1} et 66 mg g^{-1} , respectivement, puis la sorption du BM augmente jusqu'à 85 mg g^{-1} à $\text{pH}=10$ pour l'adsorbant BDV. Dans le cas de l'adsorption sur BDD, la capacité d'adsorption atteint la valeur de 89 mg g^{-1} à $\text{pH}=6$, puis chute jusqu'à $\text{pH}=10$. Ces chiffres peuvent être expliqués comme suit : à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$ (Figures IV.1 et IV.2), la charge de surface des bio-charbons est devenue négative, ce qui a renforcé l'interaction entre la charge positive de la solution du bleu de méthylène et la surface des adsorbants. La faible capacité d'adsorption du BM sur BDD et BDV est due à l'inexistence des forces électrostatiques entre les molécules de colorant BM et la surface des bio-charbons à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$. En effet, à ce pH, le colorant BM et la surface de l'adsorbant sont tous les deux chargés positivement [116]. Cependant, le noir Eriochrome T (NET) est un colorant anionique, il a donc une charge négative [117]. Les valeurs maximales de la quantité du NET adsorbés de la solution aqueuse par BDD et BDV (Figures VI.3 et VI.4) sont observées à $\text{pH}=2$ (66 et 55 mg g^{-1} , respectivement). Ensuite, l'adsorption diminue avec l'augmentation de la valeur du pH. Les résultats à $\text{pH}=2$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$) sont attribués à la force électrostatique entre la charge positive des sites actifs des adsorbants et les ions hydroxyles qui se présentent sur la solution de colorant NET [118]. La diminution de la capacité d'adsorption du NET est due à la charge des bio-charbons qui est devenue négative comme la charge des molécules du noir Eriochrome T à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$.



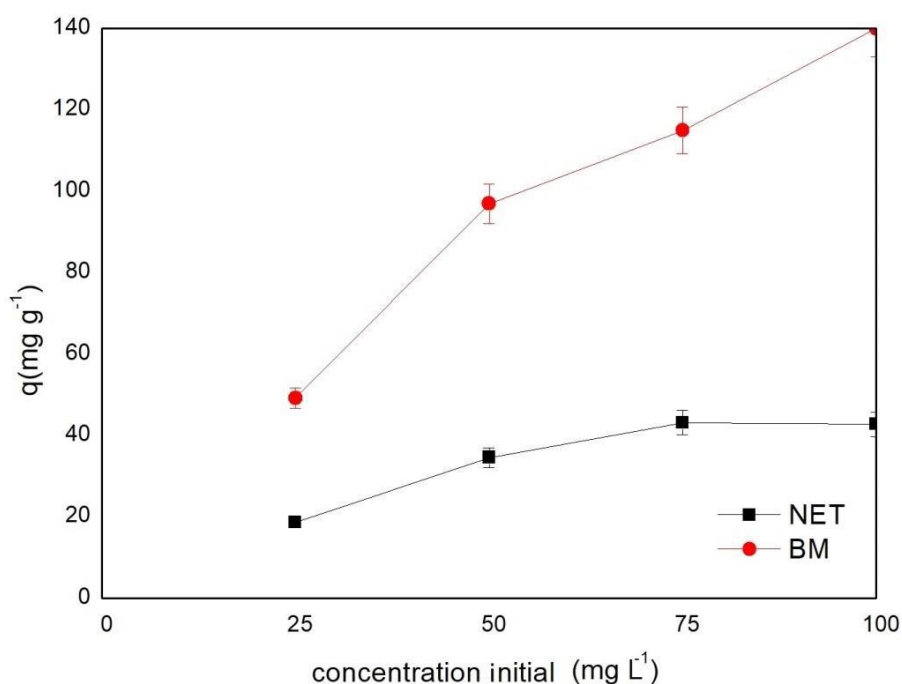
Figures VI.3 : Effet du pH sur l'élimination du NET et du MB par BDD



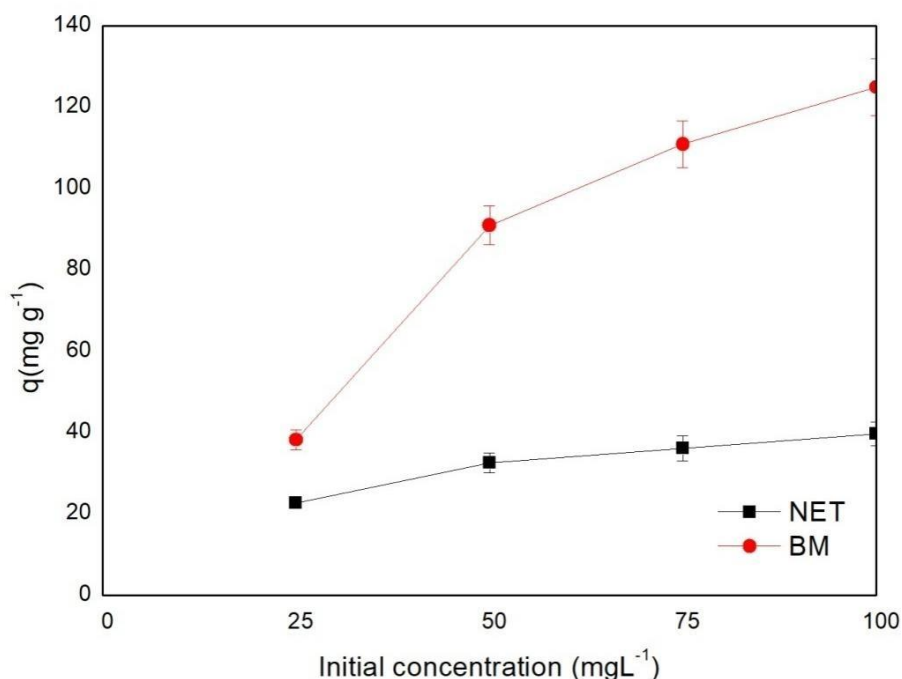
Figures VI.4 : Effet du pH sur l'élimination du NET et du MB par BDV

VI.3 Effet de la concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM

Les Figures IV.5 et IV.6 représentent l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du NET et du MB sur les adsorbants BDD et BDV. Nous avons fait varier la concentration initiale des colorants (25 - 100 mg g⁻¹) à pH=3, la quantité de l'adsorbant était fixée à 0,05 g, le temps de contact est de 45 min et la température à 25 °C. L'augmentation de la concentration initiale des colorants de 25 à 100 mg l⁻¹, entraînent une augmentation de la capacité d'adsorption des adsorbants sur les colorants NET et BM. Pour l'adsorbant BDD, la capacité d'adsorption augmente de 18 à 42 mg g⁻¹ et de 49 à 140 mg g⁻¹, respectivement. En parallèle pour le BDV, elle est augmentée de 21 à 29 mg g⁻¹ et de 38 à 126 mg g⁻¹ pour l'élimination du NET et du BM, respectivement. Ces derniers résultats s'expliquent par la diminution de la force de résistance entre la surface active de l'adsorbant et les solutions du NET et du BM. En même temps, le transfert moléculaire des colorants a augmenté en raison de l'augmentation de la concentration initiale des colorants [109].



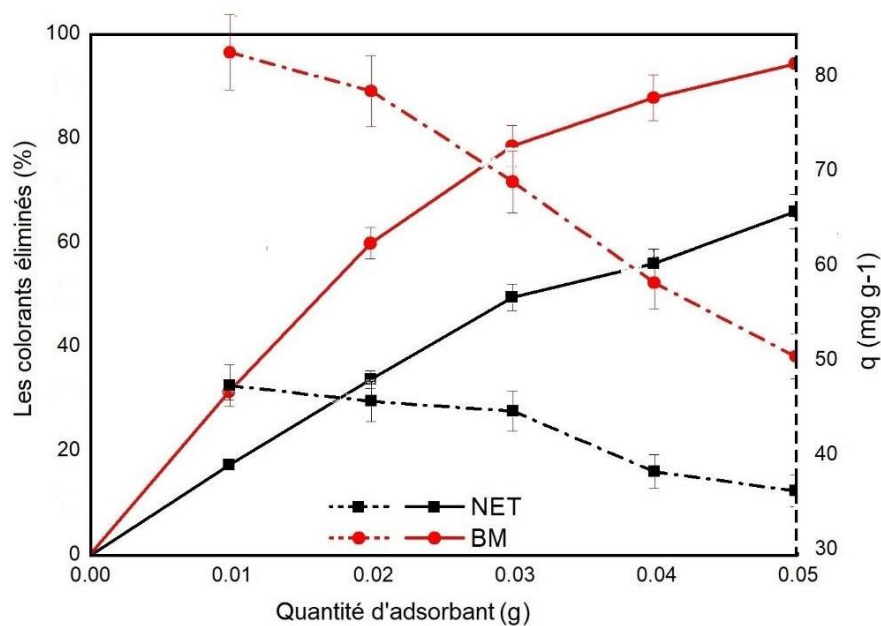
Figures VI.5 : Effet de concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM sur BDD



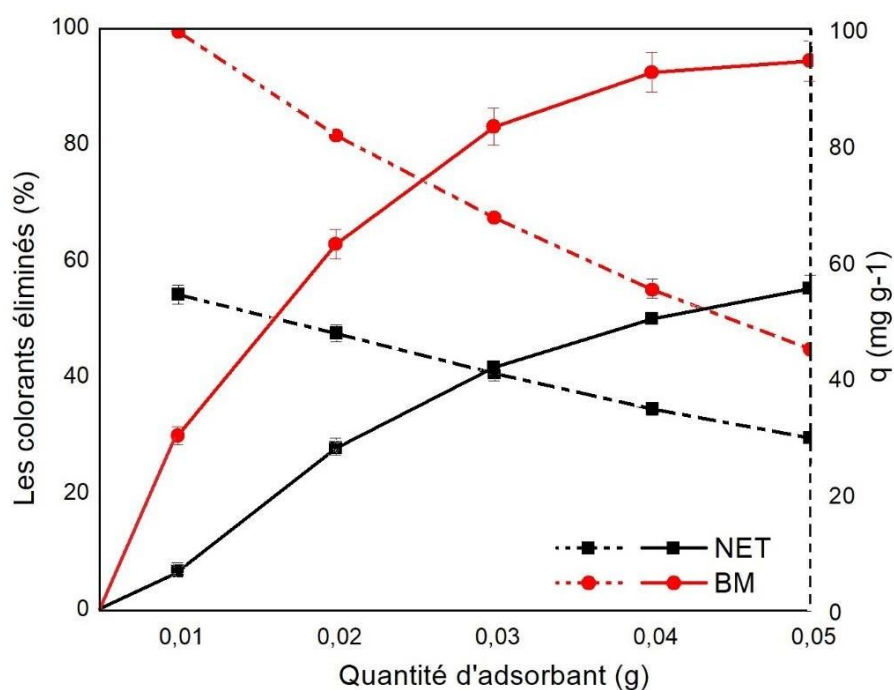
Figures VI.6. Effet de concentration initiale sur l'élimination du NET et du BM sur BDV

VI.4 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du NET et du BM

L'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'élimination du NET et du BM est illustré dans les Figures IV.7 et IV.8. L'expérience a été réalisée en utilisant différentes quantités de BDD et de BDV (0,01 – 0,05 g), la concentration initiale des colorants est 25 mg l⁻¹, pH=3 et la température est de 25°C. Tout d'abord, les pourcentages du NET et du BM adsorbés augmentent rapidement avec l'augmentation des quantités de BDD et de BDV. Les rendements maximaux d'élimination du NET et du BM étaient respectivement, 44,3 et 79,5 mg g⁻¹ par BDD (Figure IV.7), et 54,3 et 95,5 mg g⁻¹ par BDV (Figure IV.8). Ces chiffres sont dus au phénomène d'adsorption sur les sites actifs de la surface du bio charbon [119]. Ensuite, les pourcentages d'élimination du NET et du BM ont également augmenté avec l'augmentation des quantités de l'adsorbant, sont 66 % et 98 % par BDD et 59 % et 88 % par BDV, respectivement, comme le montrent les Figures IV.7 et IV.8. En effet, la quantité du colorant BM a été fortement adsorbée par les sites actifs de BDD et de BDV par rapport à celle du colorant NET. Cependant, selon le deuxième axes-Y, l'augmentation de la quantité des adsorbants a diminué la capacité d'adsorption de BDD sur les colorants NET et BM de 44,3 à 33 mg g⁻¹ et de 79,5 à 47 mg g⁻¹, respectivement. Aussi, la capacité d'adsorption du NET et du BM sur BDV a diminué avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant de 54,3 à 29,7 mg g⁻¹ et de 99,5 à 44,88 mg g⁻¹, respectivement.



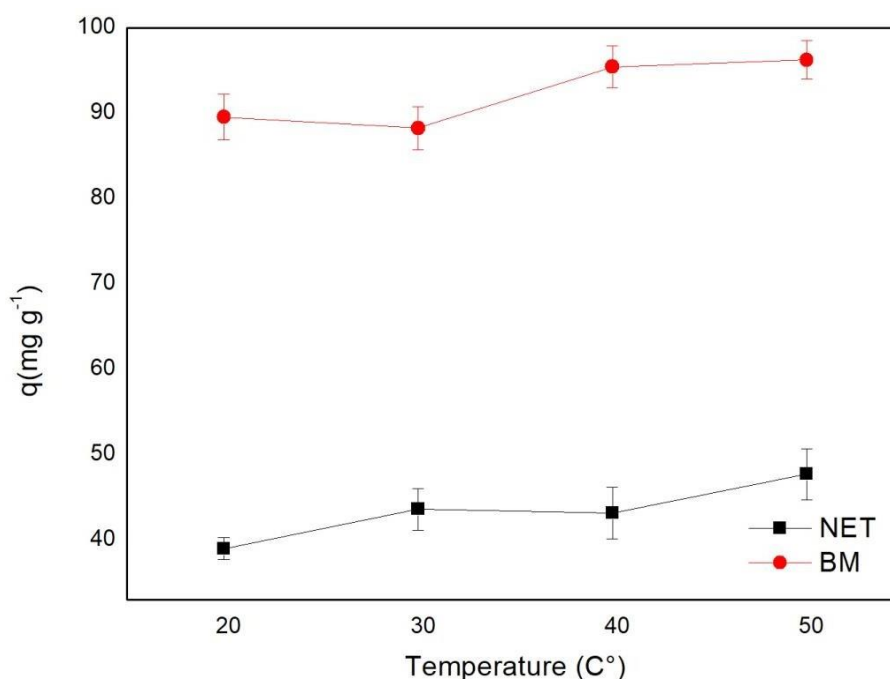
Figures VI.7 : Effet de la quantité de BDD sur l'élimination du NET et du BM



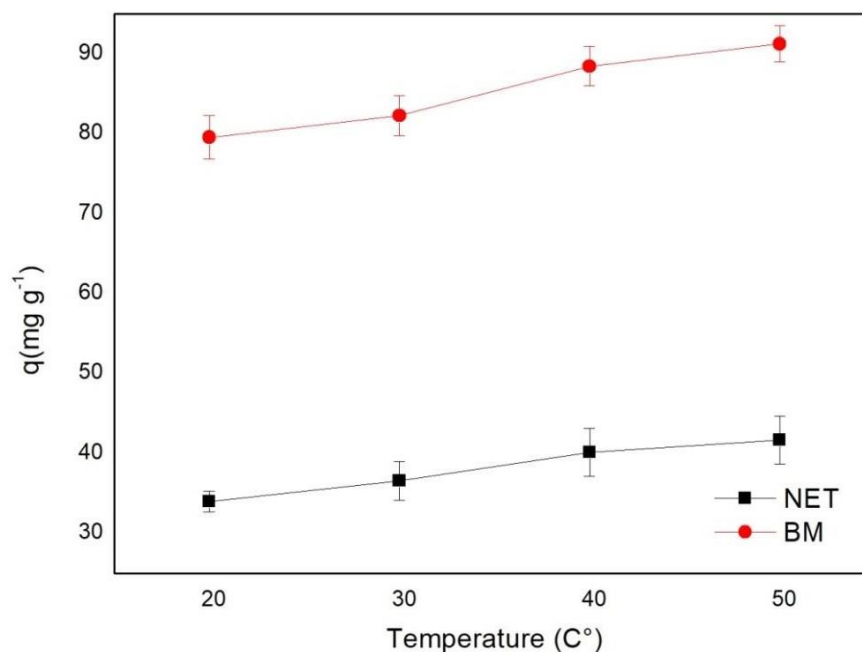
Figures VI.8 : Effet de la quantité de BDV sur l'élimination du NET et du BM

VI.5 Effet de la température sur l'élimination du NET et du BM

La nature du processus d'adsorption (endothermique ou exothermique) est connue par l'effet de la température. L'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption du NET et du BM sur BDD et BDV a été effectué en faisant varier la température de 20° à 50 °C dans les conditions suivantes : quantité d'adsorbant = 0,2 g l⁻¹, C₀=25 mg l⁻¹, temps de contact = 60 min et pH=6. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures VI.9 et VI.10 qui montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température de 20 à 50 °C. Les capacités d'adsorption du NET et BM sur BDD augmentent de 39 à 46 mg g⁻¹ et de 89 à 96 mg g⁻¹ et celles sur BDV augmentent de 34 à 39 mg g⁻¹ et de 79 à 88 mg g⁻¹, respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la nature endothermique du processus d'adsorption [120, 121]. Ils sont dus, également, à l'augmentation de la mobilité des molécules du NET et du BM et à la diminution des forces de résistance affectant sur la diffusion des colorants et au développement de l'activité des groupes fonctionnels à la surface des BDD et BDV [122, 123].



Figures VI.9 : Effet de la température sur l'élimination du NET et du BM sur BDD



Figures VI.10 : Effet de la température sur l'élimination de NET et du BM sur BDV

VI.6 L'isotherme d'adsorption

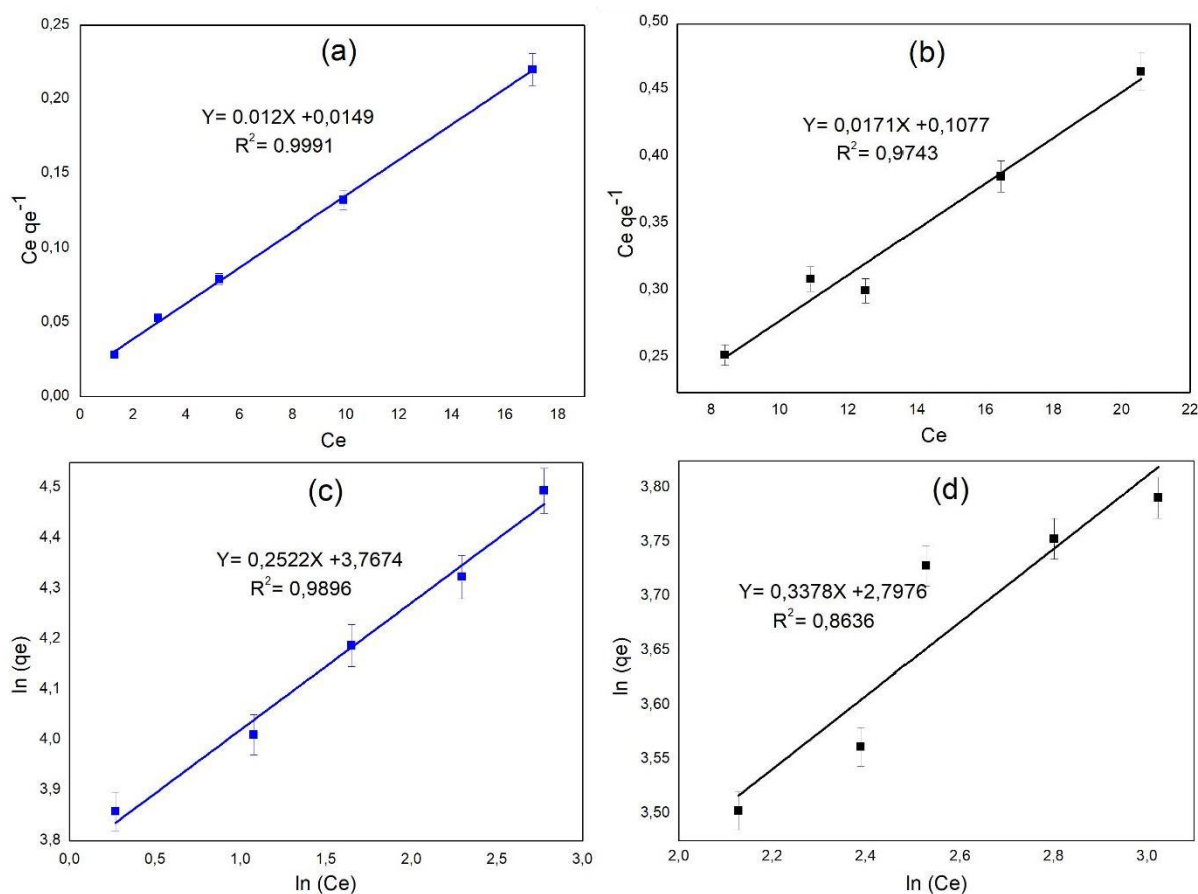
Les Figures IV.11.a/b et IV.12.a/b illustrent un tracé de $C_e q_e^{-1}$ en fonction de C_e pour évaluer une capacité d'adsorption monocouche de l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de q_m et K_L ont été calculées à partir de la pente et de l'intercepte de ce graphique avec l'axe $C_e q_e^{-1}$, qui a été comparé aux valeurs expérimentales. Les résultats de l'isotherme de Langmuir sont présentés dans les Tableaux IV.1 et IV.2. Les résultats de Langmuir montrent que la distribution des sites actifs sur la surface des adsorbants BDD et BDV est homogène, et que l'adsorption des colorants NET et BM sur la surface de ces bio-adsorbants est monocouche. La valeur K_L obtenue à partir des données de Langmuir était estimée entre 0 et 1. Ces valeurs révèlent que l'adsorption du NET et du BM sur la BDD et BDV est favorable [111]. La capacité d'adsorption monocouche de BDD et de BDV pour l'élimination du NET et du BM est résumée dans les Tableaux IV.1 et IV.2. On observe que l'isotherme de Langmuir est un bon modèle pour évaluer l'élimination du NET et du BM par ces deux adsorbants.

Le tracé $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ présenté dans les Figures IV.11.c/d et IV.12.c/d illustre l'isotherme de Freundlich. Les valeurs K_F et R^2 ont été déterminées sur la base de la pente et de l'intercepte de ce graphique. À partir de cette droite du modèle de Freundlich, les valeurs de coefficient de correction R^2 pour l'adsorption du NET et du BM sur les adsorbants BDD et BDV sont résumés dans les Tableaux IV.1 et IV.2. Ces valeurs indiquent que l'adsorption du colorant BM sur BDD et BDV est également multicouche et qu'elle a été mieux ajustée par le

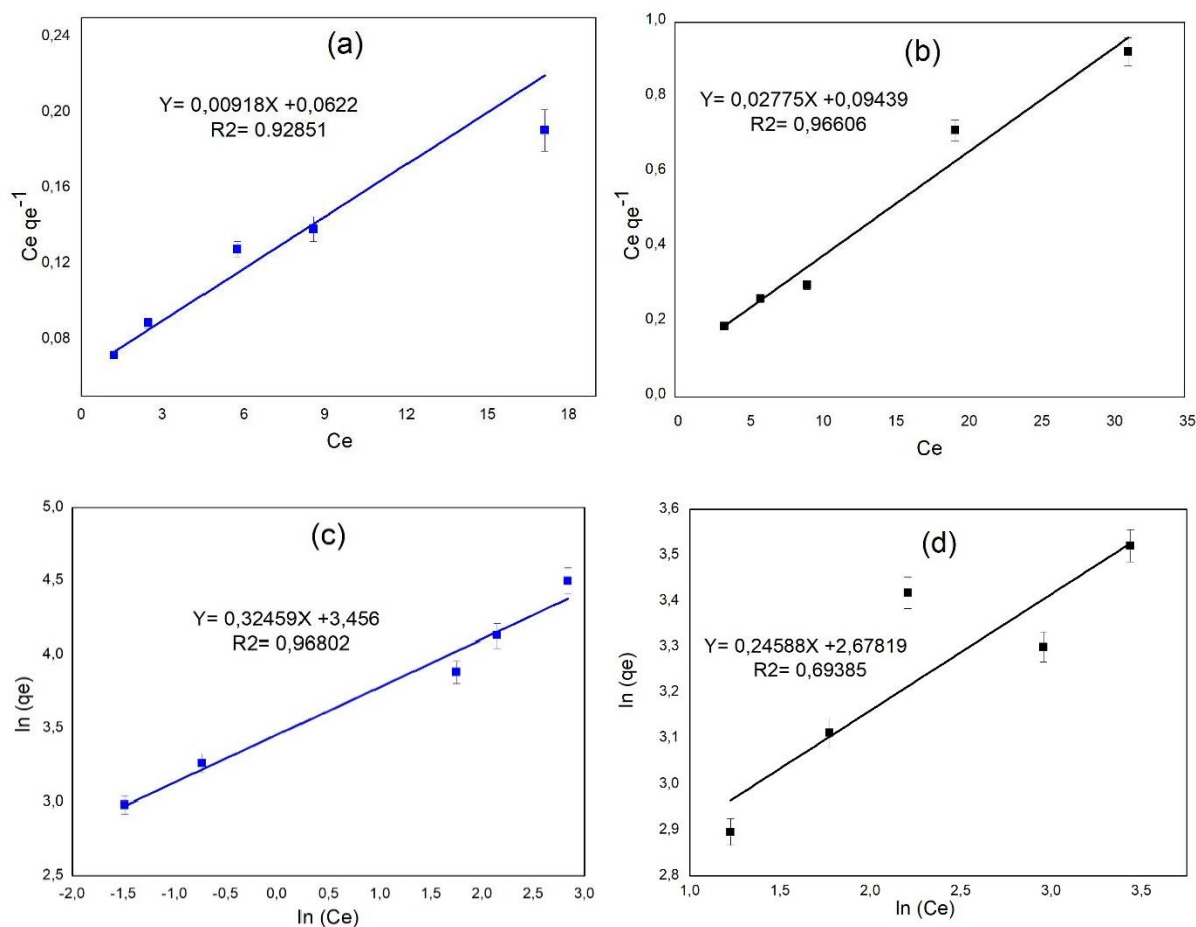
modèle de Freundlich par rapport à la sorption du NET avec le même modèle. Les valeurs n de l'adsorption du NET et du BM sont estimées entre 1 et 10 (voir Tableaux IV.1 et IV.2) indiquant que le colorant BM est favorable à l'adsorption sur les deux adsorbants. Cela peut s'expliquer par l'hétérogénéité accrue de bio-charbon avec l'augmentation des valeurs n [113].

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les bons modèles pour étudier l'adsorption des colorants MB d'une solution aqueuse par l'adsorbant BDD et BDV. Par contre, pour la sorption du NET, le modèle de Freundlich n'est pas bien adapté aux données expérimentales.

Les présents adsorbants ont une capacité performante pour éliminer les colorants NET et BM d'une solution aqueuse par rapport à d'autres études précédentes dans la littérature. Des études précédentes ont utilisé des adsorbants à base de biomasse pour l'élimination du NET, comme la coque d'arachide ($40,81 \text{ mg g}^{-1}$) [124], la sciure de bois ($40,69 \text{ mg g}^{-1}$) [125] et la membrane d'alcool polyvinylique/amidon/ZSM5 Zéolite (16 mg g^{-1}) [126]. Ainsi, de nombreux adsorbants issus de déchets agricoles ont été utilisés pour l'élimination du BM, tels que les noyaux d'olive ($107,4 \text{ mg g}^{-1}$) [127], le charbon actif de noyau d'abricot ($88,50 \text{ mg g}^{-1}$) [128], et le bio-charbon dérivé de la plante de menthe ($86,96 \text{ mg g}^{-1}$) [07].



Figures VI.11 : (a) et (c), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur BDD / (b) et (d), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET sur BDD



Figures VI.12 : (a) et (c), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur BDV/ (b) et (d), Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET sur BDV

Tableau VI.1 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET et du BM sur BDD

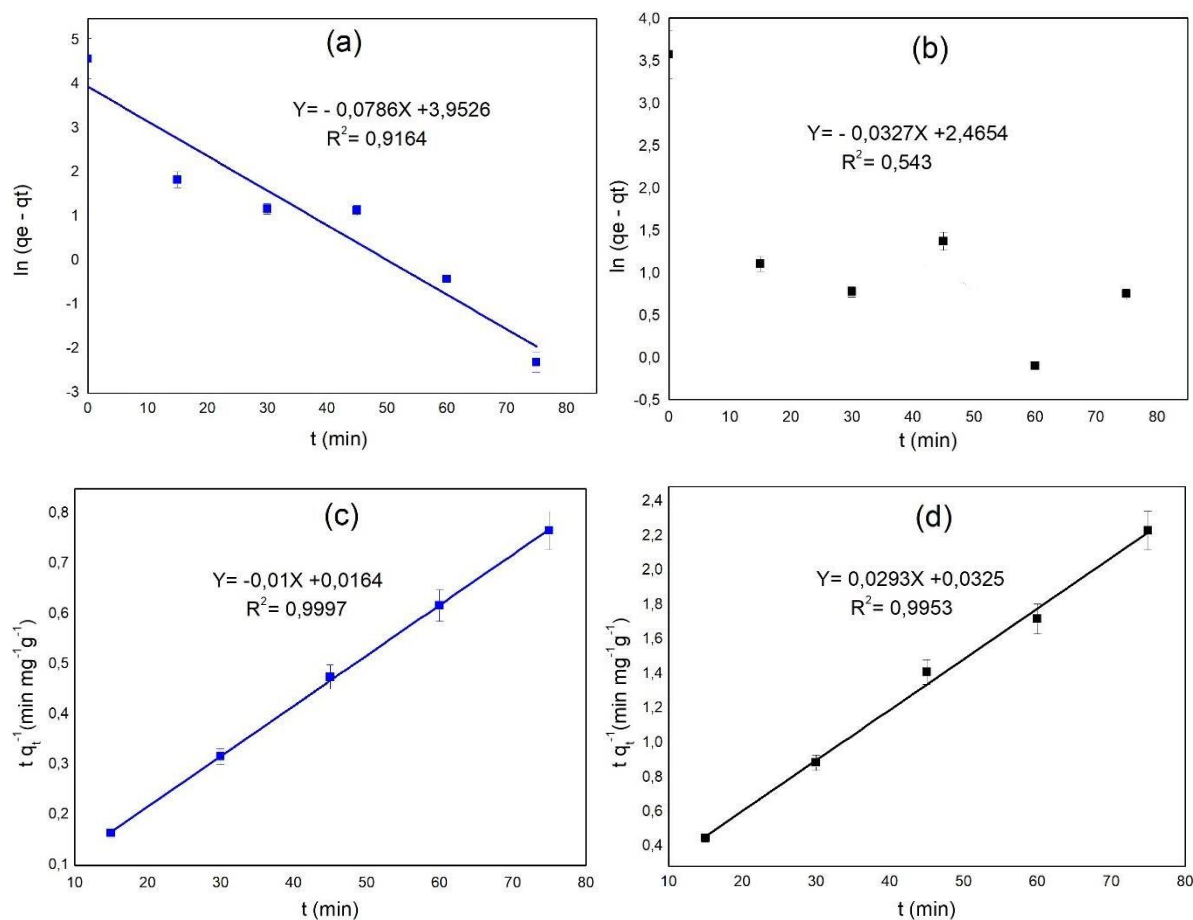
	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
NET	58,47	0,158	0,9744	16,41	2,96	0,8636
BM	80,64	0,925	0,9986	43,26	3,96	0,9896

Tableau VI.2 : Isotherme de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du NET et du BM sur BDV

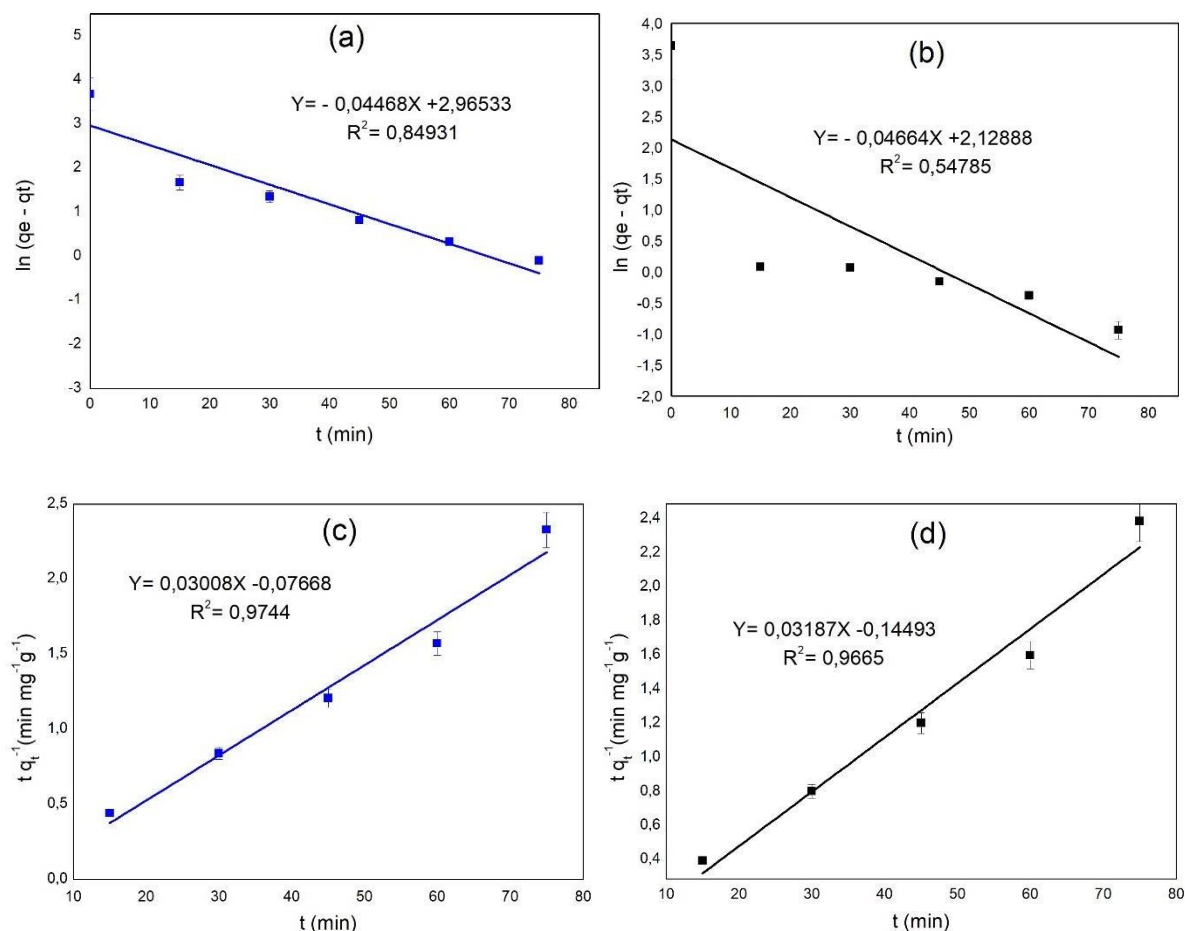
	Langmuir		Freundlich			
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
NET	36,04	0,293	0,9661	14,56	4,06	0,6938
BM	108,93	0,147	0,9285	31,67	3,08	0,9680

VI.7 Étude cinétique

Les Figures IV.11 et IV.12 illustrent les résultats de l'adsorption du NET et du BM pour les deux modèles cinétiques. Les paramètres expérimentaux de l'adsorption du NET et du BM sur le BDD et BDV ont été obtenus à partir des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre en utilisant les tracés $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t et $t q_t^{-1}$ en fonction de t , respectivement. Les résultats de ces modèles sont représentés dans les Tableaux VI.3 et VI.4. Selon les paramètres calculés, le modèle pseudo-deuxième ordre est le meilleur modèle pour démontrer l'adsorption des colorants NET et BM sur les adsorbants BDD et BDV, cela est dû aux valeurs R^2 proches de 1. De plus, l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité d'adsorption maximale approuve que le modèle de pseudo-deuxième ordre peut être considéré comme le meilleur modèle pour étudier l'adsorption du NET et du BM en solution aqueuse sur le BDD et le BDV [129]. Cependant, le modèle pseudo-premier ordre présente des valeurs R^2 inférieures à 1 pour l'adsorption des colorants. Bien que les valeurs de q_{exp} et q_{cal} soient différentes pour les deux polluants. Par conséquent, ce modèle n'est pas adéquat pour présenter l'adsorption du NET et du BM sur les adsorbants BDD et BDV.



Figures VI.13 : (a) et (c), Cinétique d'adsorption du BM sur BDD pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre / (b) et (d), cinétique d'adsorption du NET sur BDD pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre



Figures VI.14 : (a) et (c), Cinétique d'adsorption du BM sur BDV pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre / (b) et (d), Cinétique d'adsorption du NET sur BDV pour le modèle Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre

Tableau VI.3. Les modèles du Pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de NET et BM sur BDD

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre		
	q_{exp}	q_{cal}	K_1	R^2	q_{cal}	K_2	R^2
NET	34,60	11,77	0,075	0,5430	34,13	0,0264	0,9953
BM	97,88	52,7	0.181	0,9164	99,98	0,0061	0,9997

Tableau VI.4 Les modèles Pseudo-premier et pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de NET et BM par BDV

	Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre		
	q_{exp}	q_{cal}	K_1	R^2	q_{cal}	K_2	R^2
NET	30,09	08,41	0,103	0,5478	31,37	0,0007	0,967
BM	90,11	19,40	0,107	0,8493	88,98	0,0118	0,9744

VI.8 Conclusion

Les bio-charbons provenant des déchets de grappes de dattes et de verveines (BDD et BDV, respectivement) ont été utilisés pour éliminer le NET et le BM en solution aqueuse. Cette étude a fait varier les paramètres d'adsorption en mode batch. Le pourcentage des colorants NET et BM éliminés a augmenté avec l'augmentation du temps de contact, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale des colorants en solution aqueuse. Les capacités maximales d'adsorption monocouche du NET et du BM obtenues sont respectivement, 58,47 et 80,64 mg g⁻¹ sur BDD et 36,04 et 108,93 mg g⁻¹ sur BDV. L'isotherme de Langmuir est un bon modèle pour exprimer l'adsorption des colorants sur nos adsorbants. Les résultats de l'étude cinétique pour l'adsorption du NET et BM sur BDD et du BDV ont suivi le modèle de pseudo-deuxième ordre. En conclusion, ces nouveaux matériaux bio-charbons issus des déchets de grappes de dattes et de verveine peuvent être considérés comme matériaux efficaces pour éliminer les colorants des solutions aqueuses, grâce à leurs groupes fonctionnels, leur structure poreuse et leur haute teneur en carbone. Le BDD et le BDV sont considérés comme des bio-adsorbants, moins coûteux et respectueux à l'environnement.

Conclusion générale et Perspectives

La présente étude exploite les déchets de grappes de dattes et de verveine comme des bio-adsorbants pour l'élimination des composés organiques tels que le phénol et les colorants (Noir Eriochrome T et bleu de méthylène) en solutions aqueuses. À partir de ces déchets, des bio-charbons ont été préparés par pyrolyse, puis caractérisés par différentes techniques d'analyses. Les caractérisations effectuées sont sur le pH de charge nulle, la détermination des groupes fonctionnels par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et l'exploration de la surface morphologique des adsorbants par la microscopie électronique à balayage.

L'adsorption des composés organiques, le phénol et les colorants, par les bio-charbons mentionnés dans cette thèse a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectrophotomètre UV-visible.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du soluté organique et la composition de l'adsorbant a été également réalisée afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre indépendamment sur la capacité d'adsorption du le phénol et des colorants. Cette démarche est nécessaire afin de fixer les paramètres optimaux et d'évaluer leurs interactions mutuelles.

Le point de charge zéro de la surface des adsorbants BDD et BDV est égale à 5,80 et 6,20 respectivement. L'équilibre d'adsorption sur les deux bio-adsorbants est atteint au bout de 60 min et 30 min environ pour le phénol et pour les colorants NET et BM, respectivement. Le taux d'élimination des polluants organiques en solution aqueuse par ces deux adsorbants a été estimé d'environ 30, 35 et 98 %, pour le phénol, le NET et le BM, respectivement. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption du phénol, du NET et du BM sur ces bio-charbons sont obtenues à pH=2, pH=2 et pH=6, respectivement. L'effet de la quantité d'adsorbant a indiqué que la capacité maximale pour une dose de 0,6 et 0,1 g l⁻¹, respectivement, pour le phénol et les colorants.

L'influence de la température sur l'élimination du phénol par BDD et BDV indique que l'augmentation de la température de la solution entraîne une diminution de processus d'adsorption, ce qui confirme que l'adsorption du phénol par ces bio-charbons est exothermique.

Les résultats de cette étude montrent que la capacité d'adsorption du phénol sur les bio-charbons à base des déchets de grappes de dattes et de verveine augmente avec le temps de contact, la croissance de la dose de l'adsorbant et l'augmentation de la concentration initiale en phénol. En revanche, elle diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution aqueuse et la température.

La capacité d'adsorption du Noir Eriochrome T par les adsorbants BDD et BDV augmente avec l'augmentation du temps de contact, la concentration initiale en NET et la température. Mais elle diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution aqueuse et la dose de l'adsorbant.

Pour l'élimination du bleu de méthylène sur les adsorbants élaborés, la capacité d'adsorption croît avec le temps de contact, la concentration initiale en NET et la température alors qu'elle diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant (BDD et BDV).

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich les plus utilisés, les résultats montrent que celui de Freundlich semble le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption du phénol et le bleu de méthylène sur les bio-charbons BDD et BDV préparés. En revanche, le processus d'adsorption de noir Eriochrome T et bleu de méthylène par ces adsorbants est favorisé par le modèle de Langmuir. L'isotherme de Langmuir nous a conduits à obtenir les capacités d'adsorption (q_{max}) de l'adsorbant BDD sont : 53,68, 58,47 et 80,64 $mg\ g^{-1}$ pour phénol, NET et BM, respectivement. Avec l'adsorbant BDV, les capacités de sorption sont 43,29 pour le phénol, 36,04 et 108,93 $mg\ g^{-1}$ pour le NET et le BM, respectivement. Les valeurs de R_L et du paramètre de Freundlich $1/n$ sont comprises entre 0 et 1 pour les deux bio-charbons, montrant que le processus d'élimination du phénol, du NET et du BM en solution aqueuse par ces adsorbants est favorable.

L'étude de la cinétique d'adsorption du phénol, du Noir Eriochrome T et du Bleu de Méthylène a permis de préciser l'ordre de la réaction d'adsorption. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et le modèle de HO et Mckay du pseudo second ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes, les résultats obtenus ont révélé que la cinétique d'adsorption du phénol, du Noir Eriochrome T et du Bleu de Méthylène en solution aqueuse sur ces bio-charbons est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

A la lumière de ses résultats, nous pouvons conclure que les bio-adsorbants préparés à base de ces déchets étudiés dans cette thèse constituent des matériaux efficaces pour l'élimination des polluants organiques comme nous l'avons vu avec l'exemple du phénol, le Noir Eriochrome T et le bleu de méthylène en solutions aqueuses. Il est à noter que ces bio-adsorbants sont des matériaux bon marché et à faible coût.

Comme perspectives, nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels par les mêmes matériaux utilisés, et nous proposons quelques recherches complémentaires comme :

- Activer ces bio-charbons chimiquement, pour améliorer la capacité d'adsorption.
- Régénérer ces adsorbants après le processus d'adsorption du phénol, du noir Eriochrome T et du bleu de méthylène
- Etudier l'adsorption d'autres polluants organiques sur BDD et BDV.
- Enfin, étudier la sorption en mode continu de ces polluants organiques sur BDD et BDV.

Références Bibliographiques

- [1] Kaykhahi, M., Sasani, M., & Marghzari, S. 2018. Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. *Chemical and Materials Engineering*. 6(2): 31-35.
- [2] Abdel-Moneum M. Ahmed., Alaa E. Ali., Ahmed H. Ghazy. 2019. Adsorption Separation of Nickel from Wastewater by using Olive Stones. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. 2(1), 79-93.
- [3] Guiza, S., Ghiloufi, K., & Mohamed Bagane, F. 2014. Utilization of waste Tunisian palm tree date as low-cost adsorbent for the removal of dyes from textile wastewater. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 3(5), 1044-1052.
- [4] Mondal, S., Aikat, K., & Halder, G. 2016. Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(1), 488-497.
- [5] Sadaf, S., & Bhatti, H. N. 2014. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45(2), 541-553.
- [6] Malhotra, M., Suresh, S., & Garg, A. 2018. Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [7] Rawat, A. P., Kumar, V., & Singh, D. P. 2020. A combined effect of adsorption and reduction potential of biochar derived from Mentha plant waste on removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. 0(0), 1-15.
- [8] Ingole, R. S., Lataye, D. H., & Dhorabe, P. T. 2017. Adsorption of phenol onto Banana Peels Activated Carbon. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 21(1), 100-110.
- [9] Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., & Naidu, R. 2016. Oak (*Quercus robur*) Acorn Peel as a Low-Cost Adsorbent for Hexavalent Chromium Removal from Aquatic Ecosystems and Industrial Effluents. *Water, Air, and Soil Pollution*. 227(2).

- [10] Theydan, S. K. 2018. Effect of Process Variables , Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Date Seeds and its Activated Carbon by ZnCl₂. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 19(1), 1-12.
- [11] Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X. 2015. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. In Bioresource Technology. 182, 353-363.
- [12] Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., & Sun, Q. 2019. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. In Chemosphere.
- [13] Salah, A. C., Houari, M., & Bouras, N. 2019. Econometric analysis of date palm (Phoenix dactylifera) price determination in Algeria. Ponte International Scientific Researches Journal. 75 (11), 1-11.
- [14] Abderrahim, F., Estrella, S., Susín, C., Arribas, S.M., González, M.C., Condezo-Hoyos, L. 2011. The antioxidant activity and thermal stability of lemon verbena (Aloysia triphylla) infusion. J Med Food. 14(5):517–27.
- [15] Jonidi-Jafari, A., Alahabadi, A., Saghi, M.H., Rezai, Z., Rastegar, A., Sahib Zamani, M., et al. 2019. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions using chemically activated rice husk ash: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. Desalin Water Treat. 158:233–44.
- [16] Nirmala, G., Murugesan, T., Rambabu, K., Sathiyarayanan, K., Show, P.L. 2021. Adsorptive removal of phenol using banyan root activated carbon. ChemEngCommun. 208(6):831–42.
- [17] Lütke, S.F., Igansi, A.V., Pegoraro L., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Cadaval, T.R.S. 2019. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. J Environ Chem Eng. 7(5):103396.
- [18] Mandal, A., Bar, N., Das, S.K. 2020. Phenol removal from wastewater using low-cost natural bioadsorbent neem (Azadirachta indica) leaves: Adsorption study and MLR

- modeling. *Sustain Chem Pharm.* 100308.
- [19] Rana, S., Rana, RS., Suresh, S. 2017. Studies of biosorption kinetics of phenol by orange peel and tea waste. *Dig J Nanomater Biostructures.* 12(2):579–88.
- [20] Louati, I., Fersi, M., Hadrich, B., Ghariani, B., Nasri, M., & Mechichi, T. 2018. Prickly pear cactus cladodes powder of *Opuntia ficus indica* as a cost effective biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *3 Biotech.* 8(11).
- [21] Hunger, K. Toxicology and toxicological testing of colorants. 2005. In *Review of Progress in Coloration and Related Topics.* 35(1), 76-89.
- [22] Almeida, J. M. F., Oliveira, É. S., Silva, I. N., De Souza, S. P. M. C., & Fernandes, N. S. 2017. Adsorption of erichrome black T from aqueous solution onto expanded perlite modified with orthophenanthroline. *Revista Virtual de Quimica.* 9 (2), 502-513.
- [23] Benallou Benzekri, M., Benderdouche, N., Bestani, B., Douara, N., & Duclaux, L. 2018. Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *Journal of Materials and Environmental Science.* 9 (1), 272-284.
- [24] Azlina Wan Ab Karim Ghani, W., Salleh, A., Zalikha Rebitanim, N., Khalid Mahmoud, D., Akmal Rebitanim, N., & Amran Mohd Salleh, M. 2012. Adsorption Capacity of Raw Empty Fruit Bunch Biomass onto Methylene Blue Dye in Aqueous Solution. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment.* 1, 45-60.
- [25] Erradi, G., El yousfi, F., & Stitou, M. 2019. Valorization of snail shell (*Hélix aspersa*) from Tangier-Tetouan region (north of Morocco): An application to eliminate methylene blue. *Mediterranean Journal of Chemistry.* 8(2), 94-102.
- [26] Nair, C.I., Jayachandran, K., Shashidhar, S., 2008. Biodegradation of phenol. *Afr. J. Biotechnol.* 7, 4951–4958.
- [27] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2008. Toxicological Profile for Phenol. US department of Health and Human services, ATSDR, US.

- [28] Environmental Protection Agency (EPA), 1979. Phenol ambient water quality criteria. Office of the planning and standards, EPA, Washington, DC.
- [29] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 2011. Phénol: Toxicologique N°15.
- [30] Amoores, J.E., Hautala, E., 1983. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.* 3, 272–290. doi:10.1002/jat.2550030603.
- [31] Harzallah Bisma, 2018. Étude de la biodégradation de composés phénoliques par le microbiote des effluents de la raffinerie de pétrole de Skikda. Caractérisation moléculaire des bactéries et du processus enzymatique mis en œuvre. Université des Frères Mentouri Constantine 1
- [32] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 160, 265–288. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045
- [33] Kumaran, P., Paruchuri, Y.L., 1997. Kinetics of phenol biotransformation. *Water Res.* 31, 11–22.
- [34] Senthilvelan, T., Kanagaraj, J., Panda, R.C., Mandal, A.B., 2014. Biodegradation of phenol by mixed microbial culture: an eco-friendly approach for the pollution reduction. *Clean Technol. Environ. Policy* 16, 113–126. doi:10.1007/s10098-013-0598-2.
- [35] Institut National de l'Environnement Industriel et des risques (INERIS), 2005. Phénol: Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [36] O.M.S. 2004. Guidelines for drinking-water quality, 3rd edition: Volume 1, Recommendations, Geneva.
- [37] Chakraborty, S., Bhattacharya, T., Patel, T.N., Tiwari, K.K., 2010. Biodegradation of phenol by native microorganisms isolated from coke processing wastewater. *J.*

- Environ. Biol. 31,293-296.
- [38] Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami, A., & Norouzbeigi, R. 2016. Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*. 221, 1-11.
- [39] Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. *Colour Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 92-100.
- [40] Cooper, P. 1995. *Colour in dyehouse effluent*. Society of dyers and colourists.
- [41] N. Barka, 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Agadir.
- [42] M. Wawrzkievicz, Z. Hubicki, 2015. Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters, *Ion Exchange-Studies and Applications*. InTech.
- [43] Guivarch, E. 2004. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques* (Doctoral dissertation, Université de Marne-la-Vallée).
- [44] Y.-T. Lin, C.-H. Weng, F.-Y. Chen, 2008. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*. 64, 26-30.
- [45] INRS. 2004. *Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail* N°100, France, 4^{ème} trimestre.
- [46] Hunger, K. (Ed.). 2007. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [47] Y. Bentahar. 2016. *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, Thèse de Doctorat, Tetouan.

- [48] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat.1996. Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxy benzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water Research* 30,1137-1142.
- [49] J.P. Chen, L. Wang.2004.Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere* 54, 397-404.
- [50] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel,.1979. Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in *Salmonella* and DNA damage in Chinese hamster ovary cells, *Cancer Research* 39, 4412-4417.
- [51] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati.2011.Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, 209-238.
- [52] D.K. Mahmoud, M.A.M. Salleh, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Z.Z. Abidin. 2012. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaffibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 181, 449-457.
- [53] Shore, J. 2002. *Colorants and Auxiliaries, Volume 1-Colorants*. Society of Dyers and Colourists.
- [54] Z. Marzougui.2016.Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, Thèse de Doctorat, Lyon.
- [55] Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. 2008. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x>
- [56] Larbi Nour El Houda.2019. Valorisation d'un déchet Organique -Application au traitement des polluants. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Thèse de Doctorat.

- [57] Creanga, C. M. 2007. procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). These de Doctorat.
- [58] Cunningham, J., & Al-Sayyed, G. 1990. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1. - Substituted benzoic acids: Discrepancies with dark adsorption parameters. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. <https://doi.org/10.1039/FT9908603935>
- [59] Ponc, V., Knor, Z., Cerny, S. 1974. Adsorption on solids, Butterworths Group, London.
- [60] C.E. Chitour. 1992. Physico-chimie des surfaces: Les interfaces gaz-solide et liquide-solide.
- [61] B. Bouhadjar, Synthèse de matériau mésoporeux et composites alumino et gallosilicates application à l'adsorption et à la catalyse, Thèse de Doctorat, Oran, (2014).
- [62] J. Charpin, B. Rasneur. 1982. Mesure des surfaces spécifiques, Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation 2.
- [63] M. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, R. Hidalgo-Alvarez. 1993. Activated carbons from a subbituminous coal: pore texture and electrokinetic properties, Carbon 31 815-819.
- [64] J.Á. Menéndez Díaz, I. Martín-Gullón. 2006. Types of carbon adsorbents and their production.
- [65] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli,. 1999. Tailored porous materials, Chemistry of Materials 11, 2633-2656.
- [66] S.-J. Park, K.-D. Kim,. 2001. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, Carbon 39, 1741-1746.
- [67] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola,. 2003 Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous

- solutions, *Chemical Engineering Journal* 94, 231-239.
- [68] J. Tay, X. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham. 2001. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere* 44, 45-51.
- [69] E.F. Mohamed. 2011. Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, Thèse de Doctorat, Toulouse.
- [70] S. Babel, T.A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials* 97, 219-243.
- [71] H. Guedidi. 2015. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Grenoble France.
- [72] Charbon actif en granulés pour l'adsorption de composés organiques volatils, documents de l'entreprise Chiemivall, disponible sur le site : <https://www.carbonactivo.com/fr/charbon-actif-en-granules/>
- [73] C. Manole Creanga. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Toulouse, INPT.
- [74] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok. 2001. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research* 35, 1325-1333.
- [75] M. Ormad, N. Miguel, A. Claver, J. Matesanz, J. Ovelleiro. 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere* 71, 97-106.
- [76] J. Wu, D. Chung. 2002. Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer-matrix composite by using activated carbon fibers, *Carbon* 40, 445-447.
- [77] G. Marbán, R. Antuña, A.B. Fuertes. 2003. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported metal oxides, *Applied Catalysis B*:

- Environmental41, 323-338.
- [78] R. Gottipati. 2012. Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase, Thèse de Doctorat, L'inde.
- [79] E. Ayranci, O. Duman. 2006. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, Journal of hazardous materials 136, 542-552.
- [80] I. Benhamed, Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2015).
- [81] Bansal. R. C., Donnet. J. B., Stockeli. H. F. 1988. Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel.
- [82] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. 1938). Adsorption of gases in multi molecular layers, Journal of the American chemical society 60, 309-319.
- [83] Rabia, Boudia. 2018. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. Université Djillali Liabes de SBA. Thèse de Doctorat.
- [84] Zeghache Hadjer. 2019. Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif». Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi. Thèse de Doctorat
- [85] Bougdah N. 2007. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda.
- [86] N.K. Cheikh. 2016. Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil: Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation, Thèse de Doctorat, Tanger.
- [87] M.L. Sekirifa. 2012. Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Thèse de Doctorat, Annaba.

- [88] I. BouazizKarime. 2014. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Toulouse.
- [89] H.Aksas. 2013. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes.
- [90] A.W. Adamson, A.P. Gast. 1967. Physical chemistry of surfaces, Edition John Wiley New York.
- [91] N. Chaouch. 2014. Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Batna.
- [92] Y. Bentahar. 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan.
- [93] E. Errais.2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Strasbourg.
- [94] Weber Jr J.N. 1972.Wiley interscience, N.Y, 5, 199-259.
- [95] Stumm w, morganej.j aquatic chemistry, ed.2 wiley inter-science.
- [96] D. Yadav, M. Kapur, P. Kumar, M.K. Mondal. 2015.Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, Process Safety and Environmental Protection 94, 402-409.
- [97] M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq. 2015.Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, Sustainability 7,15302-15318.
- [98] Lagergren S: Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. 1898. Handlingar 24 1–39
- [99] Osnick Joseph. 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Biodiversité et Ecologie. INSA LYON.

- [100] Ho, Y. S., McKay, G., "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents", *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061, 2003
- [101] Leal, ANR., Lima, ACA., Azevedo, MGFA., Santos, DKDN., Zaidan, MC., Lima, VF., et al. Removal of Remazol Black B dye using bacterial cellulose as an adsorbent. *Scientia Plena*, 2021, 17, 1-21.
- [102] Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York
- [103] Girish, CR., Singh, P., Goyal, AK. 2017. Removal of phenol from wastewater using tea waste and optimization of conditions using response surface methodology. *Int J ApplEng Res.* 12(13):3857–63.
- [104] Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 46, 218-235
- [105] Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., et al. 2018. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *J Environ Sci (China)*.
- [106] Rawat, AP., Singh, DP. 2019. Synergistic action of adsorption and reductive properties of ash derived from distilled Menthpiperita plant waste in removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Ecotoxicol Environ Saf.* 176:27–33.
- [107] Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Dong, J., Zhao, J., Gong, X., et al. 2018. Preparation of biochar from Enteromorphaprolifera and its use for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solution. *Ecotoxicol Environ Saf.* 149:80–7.
- [108] Mondal, NK., Basu, S., Sen, K., Debnath, P. 2019. Potentiality of mosambi (Citrus limetta) peel dust toward removal of Cr(VI) from aqueous solution: an optimization study. *Appl Water Sci.* 9(4):1–13.
- [109] Khan, M. M. R., Rahman, M. W., Ong, H. R., Ismail, A. B., & Cheng, C. K. 2016. Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from

- aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 7(31), 14728-14738.
- [110] Gautam, A., Rawat, S., Verma, L., Singh, J., Sikarwar, S., Yadav, BC., et al. 2018. Green synthesis of iron nanoparticle from extract of waste tea: An application for phenol red removal from aqueous solution. *Environ Nanotechnology, MonitManag.* 10:377–87.
- [111] Gupta, H., & Gupta, B. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on banana peel activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(20), 9498-9509.
- [112] Šoštarić, T., Petrović, M., Milojković, J., Lačnjevac, Č., Čosović, A., Stanojević, M., et al. 2015. Application of apricot stone waste from fruit processing industry in environmental cleanup: Copper biosorption study. *Fruits*.
- [113] Mohammed, J., Nasri, N. S., Ahmad Zaini, M. A., Hamza, U. D., & Ani, F. N. 2015. Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 102, 245-255.
- [114] Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., Wang, Y., Ma, J., & Shang, X. 2018. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 73, 20-30.
- [115] Garba, Z. N., Faezah, S., Soib, B., & Rahim, A. A. 2015. Valuation of Activated Carbon from Waste Tea for the Removal of a Basic Dye from Aqueous Solution. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*. 2(5), 623-633.
- [116] Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., & Mohamed, N. B. 2018. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 26(5), 1003-1011.
- [117] Barka, N., Abdennouri, M., & Makhfouk, M. E. L. 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymushispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 42(2), 320-326.
- [118] Roy, K., Verma, K. M., Vikrant, K., Goswami, M., Sonwani, R. K., Rai, B. N.,

- Vellingiri, K., Kim, K. H., Giri, B. S., & Singh, R. S. 2018. Removal of patent blue (V) Dye using indianbael shell biochar: Characterization application and kinetic studies. *Sustainability (Switzerland)*. 10(8), 2669.
- [119] Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. 2016. Adsorption of copper (Cu²⁺) from aqueous solution using date palm trunk fibre: isotherms and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 57(47), 22454-22466.
- [120] Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 583-590
- [121] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- [122] Dawood, S., & Sen, T. K. 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 46(6), 1933-1946
- [123] Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 870-875.
- [124] Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F. 2017. Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 8(7), 2353-64.
- [125] Akhouairi, S., Ouachtak, H. 2019. (July). Natural Sawdust as Adsorbent for the Eriochrome Black T Dye Removal from Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollution*.
- [126] Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J., Siengchin, S. 2020. Adsorption Study of Anionic Dye, Eriochrome Black T from Aqueous Medium Using Polyvinyl Alcohol / Starch / ZSM - 5 Zeolite Membrane. *Journal of Polymers and the*

Environment. (0123456789).

- [127] Benzekri, MB., Benderdouche, N., Bestani, B., Douara, N., Duclaux, L. 2018. Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 9(1), 272-84.
- [128] Abbas, M., Trari, M. 2020. Removal of Methylene Blue in Aqueous Solution by Economic Adsorbent Derived from Apricot Stone Activated Carbon. *Fibers and Polymers*, 21(4), 810-20.
- [129] Kelm, M. A. P., da Silva Júnior, M. J., de Barros Holanda, S. H., de Araujo, C. M. B., de Assis Filho, R. B., Freitas, E. J., dos Santos, D. R., & da Motta Sobrinho, M. A. 2019. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research*.