الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار إعنابة

Année 2019

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat Option : Chimie analytique et environnement

Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau

Presenté par: M^{me}. HACHANI Rahima

Devant le jury composé de :

Mr. DELIMI Mr. HAZOURLI Mr. SATHA M^{me}. MAOUI Mr. GUERFI Mr. GHORAB Rachid Président Sabir Encadreur Hamid Examinateur Fatima Examinateur Kamel Examinateur Med Fouzi Examinateur

ProfesseurProfesseurProfesseurProfesseurProfesseurProfesseurProfesseur

Université d'Annaba Université d'Annaba Université de Guelma Université de Guelma Université d'Annaba Université d'Annaba

Au meilleur des pères Kaddour A ma très chère maman Torkia

Pour m'avoir ouvert ce chemin de sciences et donné beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux difficultés et problèmes de la vie... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont faits avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A mes Chères sœurs Nabila, Wafa, Hana et Nosra A mon très cher frère Layachi A mon cher mari Brahim A mes princesses Acil et Arwa A mes nièces Abir, Meriem, Djinan et Amina A tous mes amis A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux que j'ai oublié, merci !

Remerciements

Tout d'abord, je remercie **dieu** le tout puissant qui nous a préservé les causes d'être, de savoir et de réussir.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **laboratoire de traitement des eaux et** valorisation des déchets industriels de l'université de Badji Mokhtar- Annaba, avec comme directeur de thèse le professeur Sabir HAZOURLI.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir formée à la recherche et à ce métier passionnant. Il a dirigé cette thèse avec rigueur et passion pour le sujet. Il a su transmettre avec compétence et pédagogie son enthousiasme pour la recherche. Ses qualités scientifiques mais également humaines ont été pour moi un exemple tout au long de cette thèse. Sa disponibilité (y compris les week-ends !) et sa confiance sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Il a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, critique et rigoureux. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur **Rachid DELIMI,** professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Hamid SATHA**, professeur à l'université de 8 Mai 1945 - Guelma, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Fatima MAOUI, professeur à l'université de 8 Mai 1945 - Guelma, d'avoir accepté l'examen de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Messieurs **Mohamed Fouzi GHORAB** et **Kamel GUERFI**, professeurs à l'université de Badji Mokhtar - Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de cette thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. de s'être montrés très gentils et courtois à mon égard.

Mes remerciements spéciaux vont également à Sana, Fatima, Samia, Hanene, Lamia, Karima, Assia, Abla, Samira, Amina, Rahma, Marwa, Wafa, Hadjer, Hadjer, Kotbia et Zahia.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et Symboles	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I. Généralités sur les colorants	
I.1. Introduction	5
I.2. Historique des colorants	5
I.3. Origine de la couleur	6
I.4. Définition et domaines d'application des colorants	7
I.5. Classification des colorants	8
I.5.1. Classification chimique	8
 Les Colorants azoïques 	8
 Les colorants triphénylméthanes 	9
 Les colorants indigoïdes 	10
Les colorants xanthènes	10
 Les colorants anthraquinoniques 	10
 Les phtalocyanines 	11
 Les colorants nitrés et nitrosés 	11
I.5.2. Classification tinctoriale	12
 Les colorants acides ou anioniques 	12
 Les colorants métallifères 	12
 Les colorants basiques ou cationiques 	13
 Les colorants développés ou azoïques insolubles 	14
 Les colorants de cuve et leurs leuco-ester 	14
 Les colorants réactifs 	15
 Les colorants directs ou substantifs 	15
Les colorants à mordant	16

Les colorants plastosolubles	16
I.6. Toxicité des colorants	17
I.7. Incidence sur l'environnement des eaux polluées par les colorants	19
Les dangers potentiels	19
Les dangers à long terme	20
I.8. Bref aperçu sur les colorants étudiés	21
Le Bleu de Méthylène (BM)	21
Le Rouge Congo (RC)	21
I.9. Conclusion	22
Références bibliographiques	23
CHAPITRE II. Procédés de traitement des colorants en milieu aque	ux
II.1. Introduction	27
II.2. Procédés de traitements biologiques	27
II.2.1. Procédés de traitement aérobie	28
II.2.2. Procédés de traitement anaérobie	28
II.3. Les procédés de traitement physico-chimiques	29
II.3.1. Les procédés d'oxydation classique	29
L'hypochlorite de sodium	29
L'ozone	30
Le peroxyde d'hydrogène	30
II.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).	31
> Procédés d'oxydation avancée chimique : Procédé Fenton ($Fe^{2+/}H_2O_2$)	31
Procédés d'oxydation avancée électrochimique	32
Procédés d'oxydation avancée photochimique	32
II.3.3. Coagulation-floculation	33
II.3.4. Electrocoagulation	34
II.3.5. Les techniques membranaires	34
II.3.6. Adsorption sur les phases solides	35
II.3.7. Les procédés d'échange d'ions	36
II.4. Principaux avantages et inconvénients des procédés d'élimination des colorants	37
II.5. Conclusion	40
Références bibliographiques	41

F F F	
III.1. Introduction	45
III.2. Définition de l'adsorption	45
III.3. Types d'adsorption	45
III.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)	45
III.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	46
III.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	47
III.5. Description du mécanisme d'adsorption	48
III.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption	49
III.7. Classification des isothermes d'adsorption	50
III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	51
III.8.1. Isotherme de Freundlich	52
III.8.1. Isotherme de Langmuir	52
III.8.3. Isotherme de Temkin	53
III.8.4. Isotherme de Sips	53
III.9. Modèles cinétiques d'adsorption	53
III.9.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre	53
III.9.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre	54
III.9.3. Modèle de la diffusion intra-particule	54
III.9.4. Modèle d'Elovich	55
III.10. Etude thermodynamique	56
III.10.1. Caractérisation thermique de l'adsorption	56
III.10.2. L'énergie d'activation	57
III.11. Les adsorbants	57
III.11.1. Charbon actif	58
III.11.2. Zéolites	59
III.11.3. Gels de silice	59
III.11.4. Alumines activées	60
III.11.5. Adsorbants à base de polymères	60
III.11.6. Matériaux adsorbants ligno-cellulosiques	60
III.11.6.1. Structure et morphologie des fibres ligno-cellulosiques	61
III.11.6.2. Composition chimique des fibres ligno-cellulosiques	62
➤ La cellulose	63

CHAPITRE III. Procédé de traitement par adsorption étudié

\triangleright	Les hémicelluloses	64
\checkmark	La lignine	66
III.12. Récen	tes études sur l'adsorption du Bleu de Méthylène et Rouge Congo en	67
milieu aqueux	sur biomatériaux et noyaux de dattes étudiés	
III.13. Conclu	ision	71
Références Bi	bliographiques	72
	Chapitre IV. Matériels et Méthodes	
IV.1. Préparat	tion et caractérisation des noyaux de dattes	77
IV.1.1. Pr	éparation des noyaux de dattes	77
IV.1.2. Te	chniques de caractérisations des noyaux de dattes	78
\triangleright	Analyse granulométrique	78
\triangleright	Mesure de pH et de conductivité	79
\triangleright	Teneur en matière sèche	79
\triangleright	Taux de cendre	80
\triangleright	Teneur en matières azotées totales	80
\triangleright	Taux de cellulose brute	80
\triangleright	Taux de lignine de Klason	80
\triangleright	Détermination de la teneur en sucres	81
\checkmark	Fonctions de surface	82
\checkmark	Le pH de point de charge nulle (pH _{pcz})	82
\triangleright	Diffraction des rayons X (DRX)	83
\triangleright	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	84
\checkmark	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	84
\checkmark	Mesure de la surface spécifique (BET)	85
IV.2. Préparat	tion des solutions des colorants étudiés	86
IV.3. Dosage	des colorants	87
IV.4. Procédu	re expérimentale d'adsorption en batch sur les noyaux de dattes	88
IV.5. Etudes of	le désorption et de régénération	88
Références bi	bliographiques	89
	Chapitre V. Résultats et Discussion	
V.1. Introduct	ion	90
V.2. Caractéri	sation des noyaux de dattes	90
V.3. Résultats	des essais d'adsorption du RC sur les N.D	94

V.3.1. Effet de la concentration de l'adsorbant	94
V.3.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	95
V.3.3. Effet du pH	96
V.3.4. Effet de la température	98
V.3.5. Effet de la force ionique	99
V.3.6. Modélisation de l'adsorption	100
V.3.7. Modélisation cinétique de l'adsorption	103
V.3.8. Etude thermodynamique	106
V.3.9. Désorption et cycles de régénération	108
V.4. Résultats des essais d'adsorption du BM sur les N.D	109
V.4.1. Effet de la concentration de l'adsorbant	109
V.4.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact	110
V.4.3. Effet du pH	112
V.4.4. Effet de la température	114
V.4.5. Effet de la force ionique	116
V.4.6. Modélisation de l'adsorption	117
V.4.7. Modélisation cinétique de l'adsorption	120
V.4.8. Etude thermodynamique	123
V.4.9. Désorption et cycles de régénération	125
Références bibliographiques	128
Chapitre VI. Résultats comparatifs et Mécanismes	
VI.1. Récapitulatifs des résultats obtenus sur l'adsorption des colorants étudiés	134
VI.2. Mécanismes	137
VI.2.1. Les mécanismes d'adsorption proposés pour le Bleu de Méthylène	137
VI.2.2. Les mécanismes d'adsorption proposés pour le Rouge Congo	141
Références bibliographiques	142
Conclusion générale	144
Résumé	
Abstract	
ملخص	

Publication

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1.	Structure du colorant Rouge para.	9
Figure I.2.	Structure du colorant Vert de malachite.	9
Figure I.3.	Structure du colorant carmin d'indigo.	10
Figure I.4.	Structure du colorant xanthène.	10
Figure I.5.	Structure du colorant anthraquinone.	11
Figure I.6.	Structure de la phtalocyanine.	11
Figure I.7.	Structure du colorant Nitrosés (2-Nitrophénol).	12
Figure I.8.	Structure du colorant (C.I. Acid red 27).	12
Figure I.9.	Structure du colorant Acide Noir 60 (C.I acid black 60).	13
Figure I.10.	Structure du colorant Bleu Capri.	13
Figure I.11.	Structure du colorant C.I Disperse Yellow 3.	14
Figure I.12.	Schéma de la formation du colorant cuve soluble.	14
Figure I.13.	Structure du colorant Noir Réactif 5.	15
Figure I.14.	Structure du colorant Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1).	16
Figure I.15.	Structure du colorant Bleu mordant 9 (C.I. Blue mordant 9).	16
Chapitre III		
Figure III.1.	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.	49
Figure III.2.	Classification des isothermes d'adsorption selon BET.	51
Figure III.3.	Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse	61
	ligno-cellulosique.	
Figure III.4.	Structure des fibres de bois en observations multi-échelles.	62
Figure III.5.	Structure d'une chaine de cellulose.	64
Figure III.6.	Structures des hémicelluloses: (1) et (2) exemples de fragments	65
	xylanes, (3) exemple de galactomannanes.	
Figure III.7.	Structure proposée pour les hémicelluloses extraites des folioles du	66
	palmier dattier.	
Figure III.8.	Exemple générique de la macromolécule lignine.	67
Chapitre IV		
Figure IV.1.	Aspect de noyaux de dattes avant et après broyage.	77
Figure IV.2.	Dispositif de l'analyse granulométrique par tamisage.	79

Figure IV.3.	Système Dionex ICS-3000. 8						
Figure IV.4.	Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X. 8						
Figure IV.5.	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau	85					
	d'électrons et la surface d'un échantillon.						
Chapitre V							
Figure V.1.	Point de charge nulle des N.D.	92					
Figure V.2.	Courbe granulométrique des N.D.	92					
Figure V.3.	Spectre IR des N.D.	93					
Figure V.4.	Micrographie MEB des N.D.	93					
Figure V.5.	Spectre DRX des N.D.	94					
Figure V.6.	Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption du RC.	95					
Figure V.7.	Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur	96					
	l'adsorption du RC sur les N.D.						
Figure V.8.	Effet du pH sur l'adsorption du RC.	97					
Figure V.9.	(a) Effet de la température et (b) Modélisation d'Arrhenius pour	99					
	l'adsorption du RC sur N.D.						
Figure V.10.	Effet de la force ionique sur l'adsorption du RC. (a) solution de RC	100					
	avec NaCl, (b) solution de RC avec CaCl ₂ .						
Figure V.11.	Isothermes d'adsorption selon le modèle de (a) Langmuir, (b) 10						
	Freundlich, (c) Temkin, (d) Sips, (e) Données expérimentales (à 20						
	°C) pour l'adsorption du RC sur N.D.						
Figure V.12.	Cinétique d'adsorption du RC sur les N.D (a) pseudo-premier ordre,	105					
	(b) pseudo-deuxième ordre, (c) Elovich, (d) diffusion intra-						
	particule, (e) Données expérimentales ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).						
Figure V.13.	La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du RC sur les N.D.	107					
Figure V.14.	Désorption de RC en utilisant (a) différents éluants, (b) 10						
	Régénération sur 3 cycles avec 50% d'acétone.						
Figure V.15.	Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption du BM.	110					
Figure V.16.	Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur	111					
	l'adsorption du BM sur les N.D.						
Figure V.17.	Effet du pH sur l'adsorption du BM. 113						
Figure V.18.	(a) Effet de la température et (b) Modélisation d'Arrhenius pour	115					
	l'adsorption du BM sur les N.D.						

- Figure V.19. Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM. (a) solution de 117 BM avec NaCl, (b) solution de BM avec CaCl₂.
- Figure V.20. Isothermes d'adsorption selon le modèle de (a) Langmuir, (b) 119
 Freundlich, (c) Temkin, (d) Sips, (e) Données expérimentales (à 20
 °C) pour l'adsorption du BM sur les N.D.
- Figure V.21. Cinétique d'adsorption du BM sur les N.D (a) pseudo-premier 122 ordre, (b) pseudo-deuxième ordre, (c) Elovich, (d) diffusion intraparticule, (e) Données expérimentales ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).
- Figure V.22. La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur les N.D. 125
- Figure V.23. Désorption du BM en utilisant (a) différents éluants, (b) 127 Régénération sur 4 cycles avec HCl à 0,1 M.

Chapitre VI

- Figure VI.1. Représentation schématique de la liaison d'hydrogène entre les 138 atomes d'azote du BM et les groupes hydroxyles sur la surface du N.D.
- Figure VI.2. Représentation schématique de la liaison d'hydrogène entre les 139 atomes d'azote du BM et les groupes hydroxyles sur la surface du N.D.
- Figure VI.3. Représentation schématique de l'attraction électrostatique entre le 140 BM et la surfaces du N.D.
- Figure VI.4. Représentation schématique de l'attraction électrostatique entre le 140 BM et la surfaces du N.D.
- Figure VI.5. Mécanisme d'adsorption du RC sur le charbon des coquilles de bael 141 (a) à pH \leq 5,10 et (b) à pH \geq 5,10.

Tableau Titre Page **Chapitre I** Tableau I.1. Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité 6 croissante. 7 Tableau I.2. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise. Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin. 17 Tableau I.3. Tableau I.4. Principales caractéristique physico-chimique des colorants étudiés. 22 **Chapitre II** Tableau II.1. Avantages et inconvénients des méthodes actuelles d'élimination 38 des colorants des effluents industriels. **Chapitre III** Tableau III.1. Comparaison des deux types d'adsorption. 47 Tableau III.2. Principales caractéristiques physiques des adsorbants. 60 Tableau III.3. 63 Composition chimique de quelques fibres naturelles. Tableau III.4. Adsorption de Bleu de Méthylène sur les matériaux ligno-69 cellulosiques. Tableau III.5. Adsorption de Rouge Congo sur les matériaux ligno-cellulosiques. 70 **Chapitre V** 91 Tableau V.1. Caractéristiques des N.D. Tableau V.2. Les constantes cinétiques et de corrélation déduites des isothermes 101 d'adsorption du RC sur les N.D. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du 106 Tableau V.3. RC sur les N.D. Tableau V.4. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur les 107 N.D. Tableau V.5. Les constantes cinétiques et de corrélation déduites des isothermes 118 d'adsorption du BM sur les N.D. Tableau V.6. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du 123 BM sur les N.D. Tableau V.7. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur les 125 N.D.

Liste des tableaux

Chapitre VI

Tableau VI.1.	Comparaison de	l'adsorption des	colorants étudiés	sur les N.D.	135
	1	1			

Abréviations et Symboles

Abréviations

B.E.T : Méthode de Brunnauer, Emett et Teller pour mesurer de la surface spécifique.

BM : Bleu de Méthyléne.

- COT : Carbone Organique Total.
- DBO : Demande biochimique en oxygène.
- DCO : Demande chimique en oxygène.
- DRX : Diffraction des rayons X.
- EPA : Environnemental Protection Agency.
- IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage.
- N.D : Noyaux de dattes.
- pH_{pzc} : pH du point de charge nulle.
- POA : Procédés d'oxydation avancée.

RC : Rouge Congo.

SEM : Scanning Electron Microscopy.

Symboles

- a : Surface occupée par une molécule d'adsorbât.
- A : Le facteur de fréquence (mg/L.min).
- A_T : constante isotherme d'adsorption de Temkin (L/g).
- B_T : constante isotherme d'adsorption de Temkin.
- C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.
- C_{ads} : la concentration à l'équilibre de polluant adsorbé sur l'adsorbant (mg/L).
- C_{Ads}: La concentration à l'équilibre des ions du substrat sur l'adsorbant (mg/L).
- CB : La cellulose brute (%).
- C_{des} : La concentration de polluants résiduels ou désorbées dans le milieu aqueux (mg/L).
- C_i et C_e : les concentrations initiales et à l'équilibre de la solution d'adsorbat (mg/L), respectivement.
- C_{Res}: La concentration résiduelle à l'équilibre des ions du substrat dans la solution (mg/L).
- CU : Le coefficient d'uniformité.
- d : Le diamètre effectif à 10% (mm).
- DE : Le diamètre effective (mm).

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé (Å).

- DL₅₀: La dose létale 50 (mg/kg).
- E_a: L'énergie d'activation (kJ/mol).
- H : Le taux d'humidité (%).
- h : Le taux d'adsorption initial (mg/g.min).
- I : L'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).
- I₀ : L'intensité de la lumière incidente.
- I : L'interception (mg/g).
- K : Constante caractéristique de l'échantillon.
- K : Le coefficient de perméabilité de HAZEN.
- K_c: La constante d'équilibre d'adsorption (la constante de distribution de sorption).
- k_{id} : La constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g.min^{1/2}).
- K_F : constante isotherme d'adsorption de Freundlich (mg^{1-1/n}L^{1/n}g⁻¹).
- K_L: La constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).
- K_S : La constante isotherme d'adsorption de Sips (mg/L)^{-1/n}.
- k_1 : La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹).
- k₂ : La constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).
- 1 : La distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm).
- MAT: La teneur en matières azotées totales (%).
- MM : La matière minérale (%).
- MS : La matière sèche (%).
- m : La masse de l'adsorbant (g).
- m_i : La masse initiale du N.D (g).
- m_f : La masse du N.D après séchage (g).
- n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.
- n_F: constante isotherme d'adsorption de Freundlich.
- N : Nombre d'Avogadro.
- p : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.
- p₀: Pression de la saturation à la température d'adsorption.
- P_i: Le poids du creuset avec 1 g de N.D avant calcination (g).
- P_f: Le poids du creuset avec 1 g de N.D après calcination (g).

qe : La quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

 q_{max} : La quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g).

- qt : La quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant à l'instant *t* (mg/g).
- R : La constante de gaz universelle (8,314 J/K.mol).
- r : Le taux initial d'élimination du substrat (mg/L.min).
- r % : Le taux de désorption (%).
- t : Le temps de contact (min).
- T: La température absolue (K).
- T : La transmission.
- $TE_{X\%}$: La taille effective (mm).
- TR : Le taux d'adsorption (%).
- V : Le volume de la solution d'adsorbat (L).
- V : Volume du gaz adsorbé.
- V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide.
- W : Volume occupé par une mole de gaz.
- α : Le taux d'adsorption initiale (mg/g.min).
- β : Le constante de désorption (g/mg).
- λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé, lié à la nature de l'anticathode (nm).
- θ : Angle de diffraction (°).
- $\boldsymbol{\epsilon}$: Le coefficient d'extinction molaire.
- ΔG° : La variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).
- ΔH° : La variation d'enthalpie standard (kJ/mol).
- ΔS° : La variation d'entropie standard (kJ/mol.K).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution. La pollution de l'eau est causée par différentes catégories de substances toxiques chimiques et biologiques. Les métaux lourds et les composés organiques toxiques notamment les colorants sont connus pour être des substances souvent récalcitrantes. D'autre part, ces substances sont difficiles à mettre au point analytiquement, comme c'est le cas du dosage du mercure par exemple. Pour le cas des substances colorantes, objet de cette étude, ils sont largement utilisés dans les industries du textile, papier, caoutchouc, plastique, cuir, cosmétique, pharmaceutique et alimentaire, qui génèrent de grandes quantités des eaux usées colorées chaque année et posent des problèmes environnementaux graves pour les cours d'eau naturels, les rivières et par conséquent sur la santé publique (Hu et al., 2010). La Banque mondiale estime qu'environ 10-15% des colorants sont perdus dans l'effluent au cours des procédés de teinture (Crini, 2006; dos Santos et al., 2007). Par conséquent, il est extrêmement important d'éliminer les colorants des eaux usées avant de les déverser dans les eaux naturelles. Diverses techniques de traitement, telles que la dégradation photocatalytique (Sun et al., 2008), la biodégradation (Kapdan et Ozturk, 2005), le système bioélectrochimique (Kong et al., 2013), l'oxydation chimique (Neamtu et al., 2004), la dégradation sonochimique (Abbasi et Asl, 2008), l'électrocoagulation (Phalakornkule et al., 2010), la séparation membranaire (Ciardelli et al., 2000) et l'adsorption (Ezechi et al., 2015) ont généralement été utilisées pour l'élimination de la couleur dans l'eau naturelle et les eaux usées. Cependant, il a été trouvé que la technique d'adsorption est une autre application de traitement alternative facile et peu coûteuse pour éliminer les colorants de l'eau (Gupta et Suhas, 2009). Dans ce cas, le choix du matériau adsorbant est important pour l'efficacité du traitement. Dans de nombreuses activités industrielles, le charbon actif est préféré (Lorenc-Grabowska et Gryglewicz, 2007) mais en raison du coût élevé d'utilisation et de régénération, un certain nombre de déchets non conventionnels, industriels (Saygili et Güzel, 2015) et agricoles (Gupta et Suhas, 2009) sont utilisés comme adsorbants pour réduire les coûts de traitement et pour le développement durable. Le biomatériau noyaux de dattes brutes (N.D) sélectionnés dans cette étude sont également utilisés pour l'adsorption (Banat et al., 2003). Il est décrit comme l'un des meilleurs candidats parmi les déchets agricoles car il est peu coûteux et assez abondant, en particulier dans les pays de la Méditerranées et du Moyen-Orient (Ahmed et

Theydan, 2012). La production mondiale de dattes est estimée à 6,7 millions de tonnes (année 2004); l'Algérie produit 450 000 tonnes par an (Akhrib et al., 2013). Dans le présent travail, les N.D brutes ont été appliqués pour l'élimination du Rouge Congo (RC) et du Bleu de Méthylène (BM) en solution aqueuse. La performance et la réutilisation possible de ce bioadsorbant ont été étudiées. Le choix de RC et BM est motivé par le fait qu'ils sont fortement étudiés en tant que molécules modèles pour représenter les colorants textiles anioniques et cationiques, respectivement. Ils sont utilisés dans diverses industries et se trouvent souvent dans les eaux usées polluant ainsi l'environnement aquatique (Chatterjee et al., 2010; Nasuha et al., 2010). Le RC a une solubilité élevée en solution aqueuse, mais difficilement biodégradable. Actuellement, il n'existe pas de législation internationale limitant la concentration maximale admissible dans les différentes eaux. Cependant, il est toxique à faibles doses; la DL₅₀ chez le rat est de 200 mg/kg (Azadeh et al., 2013). Par contre, le BM n'est pas considéré comme extrêmement toxique, mais il peut avoir divers effets nocifs (Gouamid et al., 2013). Pour mieux comprendre la capacité d'adsorption de N.D, il a été nécessaire d'utiliser différentes caractérisations comme la surface spécifique BET, l'analyse élémentaire et les groupes fonctionnels de surface, etc. Pour les essais d'adsorption, et afin d'optimiser le traitement, plusieurs influences ont été considérées comme la concentration initiale en colorant, le temps de contact, le pH_{initial} de la solution, la température et de la force ionique. Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés avec des modèles conventionnels d'isothermes d'adsorption, de cinétiques et thermodynamiques ; des mécanismes d'adsorption ont été proposés aussi. Enfin, des études de désorption et de régénération ont été menées pour justifier la possibilité de réutiliser le biomatériau.

Cette thèse est organisée en six chapitres:

Le premier chapitre présente des généralités sur les colorants y compris les colorants étudiés. Le second chapitre donne un aperçu sur les procédés de traitement conventionnels des effluents contenant ces colorants. Le troisième chapitre est consacré au traitement d'adsorption choisi ; présentation des adsorbants classiques et biosorbants naturels y compris les noyaux de dattes, les caractéristiques de l'adsorption, les mécanismes mis en jeu, ainsi que les modèles d'adsorption, de cinétique et thermodynamique. Le quatrième chapitre de cette thèse est destiné à la présentation du matériel et méthodes employés. Le cinquième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions. Le sixième chapitre présente une étude comparative des résultats obtenus sur les colorants étudiés avec une proposition de mécanismes. Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés avec des perspectives.

Références bibliographiques

Abbasi M., Asl N.R., (2008). Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nano TiO_2 and H_2O_2 . J. Hazard. Mater. 153 (3) 942–947.

Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. Powder Technol. 229: 237–245.

Akhrib K., Kaouah F., Berrama T., Bendjama Z., (2013). Kinetic and thermodynamic study of removal of o-chlorophenol from potable water using activated carbon prepared by Date Pits. Desalination Water Treat. 51 (31–33) 1–9.

Azadeh T., Mina I., Kerdari H., (2013). Adsorption kinetics, thermodynamic studies, and high performance of CdO cauliflower-like nanostructure on the removal of Congo red from aqueous solution. J. Nanostruct. Chem. 1: 1–8.

Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L., (2003). Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. Process Biochem. 39 (2) 193–202.

Chatterjee S., Lee M.W., Woo S.H., (2010). Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. Bioresour. Technol. 101 (6) 1800–1806.

Ciardelli G., Corsi L., Marcucci M., (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. Resour. Conserv. Recycl. 31 (2) 189–197.

Crini G., (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresour. Technol. 97 (9) 1061–1085.

dos Santos A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B., (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresour. Technol. 98 (12) 2369–2385.

Ezechi E.H., Kutty S.R., Malakahmad A., Isa M.H., (2015). Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Process Saf. Environ. Prot. 98: 16–32.

Gouamid M., Ouahrani M.R., Bensaci M.B., (2013). Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Energy Procedia 36: 898–907.

Gupta V.K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. J. Environ. Manage. 90 (8) 2313–2342.

Hu Z., Chen H., Ji F., Yuan S., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. J. Hazard. Mater. 173 (1–3) 292–297.

Kapdan I.K., Ozturk R., (2005). Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: sludge age and initial dyestuff concentration. J. Hazard. Mater. B 123 (1–3) 217–222.

Kong F., Wang A., Liang B., Liu W., Cheng H., (2013). Improved azo dye decolorization in a modified sleeve-type bioelectrochemical system. Bioresour. Technol. 143: 669–673.

Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., (2007). Adsorption characteristics of Congo red on coal-based mesoporous activated carbon. Dyes Pigm. 74 (1) 34–40.

Nasuha N., Hameed B.H., Mohd Din A.T., (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. J. Hazard. Mater. 175 (1–3) 126–132.

Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A., (2004). Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. Dyes Pigm. 60 (1) 61–68.

Phalakornkule C., Polgumhang S., Tongdaun W., Karakat B., Nuyut T., (2010). Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. J. Environ. Manage. 91 (4) 918–926.

Sayğılı H., Güzel F., (2015). Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. Chem. Eng. Res. Des. 100: 27–38.

Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G., (2008). Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO_2 catalysts under visible light and sunlight irradiation. J. Hazard. Mater. 155 (1–2) 312–319.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner en premier lieu un aperçu général sur l'historique, l'origine, la classification des colorants et leurs risques sur l'environnement et l'organisme vivant. Beaucoup de colorants sont connus comme étant des produits réfractaires et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature. Parmi ces colorants biorécalcitrants et /ou toxiques, on peut citer les colorants azoïques.

Dans cette étude, le Rouge Congo (RC) et le Bleu de Méthylène (BM) sont choisis comme étant des colorants tests, le premier anionique et le second cationique. C'est pourquoi, il est donné quelques généralités sur leurs propriétés, structures, etc.

I.2. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Houas et al., 2001; Welham, 2000). La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 7 10⁵ tonnes/an en 1991 (McMullan et al., 2001 ; Lee et al., 2006). Aujourd'hui, plus de 10 000 colorants sont disponibles dans la commerce (Saha et al., 2012 ; Hameed et Ahmad, 2009).

I.3. Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le **tableau I.1** répertorie quelques chromophores identifiés par Witt en 1876. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant.

Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter la coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome **(tableau I.1)**. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, (Capon et al., 1996). La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le **tableau I.2** (Juster, 1962).

Tableau	I.1.	Groupes	chromophores	et	auxochromes,	classés	par	intensité	croissante,
(Guivarcl	n, 200	04).							

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N=N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N=O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C=O : groupe cétonique ou carbonyle	$N(CH_3)_2$: Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH : Hydroxyle
C=S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observée (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	Bleu-vert
7300 (pourpre)	Vert

Tableau I.2. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise (Juster, 1962).

I.4. Définition et domaines d'application des colorants

Un objet est vu coloré lorsqu'il reçoit toutes les composantes de la lumière blanche, les absorbe et ne diffuse ou ne transmet qu'une seule. C'est cette composante diffusée ou transmise qui donne à l'objet la couleur. Ainsi, les colorants sont constitués principalement de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang et al., 2000). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Chaque couleur correspond bien évidemment à une longueur d'onde spécifique.

De nos jours, plus de 12.000 composés chimiques associés au processus de coloration (colorants) sont dénombrés. Ils sont répertoriés dans un index dénommé «**Colour Index,C.I**»

publié conjointement par deux sociétés, britannique (*Society of Dyers and Colourists*) et américaine (*American Association of Textile Chemists and Colorists*) (Colour Index, 1975). Cette sorte d'encyclopédie fournit les caractéristiques essentielles de chaque colorant. Il s'agit de : (i) sa formule chimique ; (ii) sa couleur et sa nuance ; (iii) sa résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, (iv) ainsi qu'une description de ses principaux domaines d'utilisation (Perrin et Scharft, 1999).

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de matières plastiques (pigments), l'industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs), l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires), les industries de fabrication de pâtes et papiers, l'industrie des cosmétiques et savonneries (colorants capillaires) (Rajagopalan, 1995 ; Routh, 1998 ; Ali et Sreekrishnan, 2001 ; Kolpin et al., 2002). Ainsi, l'industrie textile reste la plus grande consommatrice de colorants.

Cependant, les colorants synthétiques sont appréciés principalement pour leur stabilité chimique et photolytique, pour la facilité de leur synthèse et pour leur variété de couleurs.

I.5. Classification des colorants

Les colorants textiles synthétiques peuvent être classés soit selon leur constitution chimique donc en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent ou selon leurs technologies d'application.

I.5.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

🖶 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce groupement chromophore a été découvert par P.Griess en 1858 (Perrin et Scharff, 1999). Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène (Shu et Chang, 2005) et aussi puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes (Chatterjee et al., 2010 ; Bauer et al., 2001). La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine

puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986 ; Capon et al., 1996).

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant nonioniques insolubles dans l'eau.



Figure I.1. Structure du colorant Rouge para.

Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes (figure I.2) dérivent du méthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



Figure I.2. Structure du colorant Vert de malachite.

🕹 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I.3) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostiques médicales.



Figure I.3. Structure du colorant carmin d'indigo.

🖊 Les colorants xanthènes

Les xanthènes (figure I.4) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression (Nestmann et al., 1979; Kornbrust et Barfknecht, 1985).



Figure I.4. Structure du colorant xanthène.

4 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques (figure I.5) représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété

d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique qui est le chromogène ; cela veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose (Perrin et Scharff, 1999).



Figure I.5. Structure du colorant anthraquinone.

🖊 Les phtalocyanines

Ce type des colorants (figure I.6) est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.



Figure I.6. Structure de la phtalocyanine.

4 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (figure I.7) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.



Figure I.7. Structure du colorant Nitrosés (2-Nitrophénol).

I.5.2. Classification tinctoriale (Capon et al., 1996)

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

Les colorants acide ou anionique

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO₃⁻ ou carboxylates NaCOO⁻. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. La **figure I.8** représente un exemple de ces colorants.



Figure I.8. Structure du colorant (C.I. Acid red 27).

4 Les colorants métallifères

Par rapport aux colorants acides, les colorants métallifères (figure I.9) présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier en lui évitant l'opération de mordançage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant le complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre de façon subséquente. Ainsi, les colorants métallifères

sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.



Figure I.9. Structure du colorant Acide Noir 60 (C.I acid black 60).

4 Les colorants basique ou cationique

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino =NH, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. La soie teinte avec de telles substances présentent des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques.

Du fait de la solidité insuffisante des teintes, l'emploi des colorants basiques était en forte régression, mais une fixation satisfaisante a été obtenue sur les fibres acryliques. Ceci a conduit à créer d'autres colorants appartenant à ce même groupe, contenant tous une fonction azotée, mais présentant des structures différentes. La solidité des coloris a été ainsi améliorée. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (figure I.10).



Figure I.10. Structure du colorant Bleu Capri.

Les colorants développés ou azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former *in situ* un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphtol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtolée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque a préparation du sel de diazonium nécessitait une basse température, d'où l'appellation de couleurs à la glace. Ce procédé a été sensiblement amélioré par la recherche de meilleur copulant et par la création de dérivés stabilisés des bases diazotées (sels solides). Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve. Un modèle de structure de ce colorant est illustré dans la **figure I.11**.



Figure I.11. Structure du colorant (C.I Disperse Yellow 3).

Les colorants de cuve et leurs leuco-ester

Parmi les colorants naturels, l'indigo (figure I.12) se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une *cuve*, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression *cuve* a été conservée pour désigner toute une sérié de colorants ayant la caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale :



Figure I.12. Schéma de la formation du colorant cuve soluble.

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

🕹 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs (figure I.13) constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

Colorant – Y + OH – Cellulose & Cellulose – O – Colorant + HY

Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :

Colorant - X + H₂N - Laine & Colorant - HN - Laine + HX



Figure I.13. Structure du colorant Noir Réactif 5.

Les colorants directs ou substantifs

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre *directement* le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) (figure I.14) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre des représentants. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur coût très bas. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé.



Figure I.14. Structure du colorant Bleu direct 1 (C.I. Blue direct 1).

🖊 Les colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordançage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques. La **figure I.15** donne un exemple de colorant à mordant.



Figure I.15. Structure du colorant Bleu mordant 9 (C.I. blue mordant 9).

Les colorants plastosolubles

Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles. L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctorial et a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de **colorants dispersés** qui leur fut donné initialement. Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se

fixent dans les fibres synthétique sous la forme d'une solution solide, d'où leur dénomination de plastosolubles.

I.6. Toxicité des colorants

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL₅₀). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le **tableau I.3** présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger, 1991). Or le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (Guivarch, 2004 ; DEPA, 2000).

Dose orale probablement mortelle (mg/kg)	Classe de toxicité
Mois de 5	Super toxique
De 5 à 50	Extrêmement toxique
De 50 à 500	Très toxique
De 500 à 5 000	Modérément toxique
De 5 000 à 15 000	Légèrement toxique
Plus de 15 000	Très peu toxique

Tableau I.3. Les principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin (Merouani, 2011).

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été l'objet de plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Greene et Baughman, 1996). Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il
s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (Clarke et Anliker, 1980).

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au dessous du poids corporel de 250 mg/kg. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. (Specht et Platzek, 1995).

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants, ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (DEPA, 2000; IARC, 1982; Combes et Haveland-Smith, 1982; Brown et De Vito, 1993 ; Tsuda et al., 2000). La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux comportant le groupement amine libre (Brown et De Vito, 1993). Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagènes et cancérigènes. A titre d'exemple, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Chung et al., 1981; Reid et al., 1984; Rosenkranz et Klopman, 1989 ; Rosenkranz et Klopman, 1990).

En revanche, La toxicité des colorants azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité (Chung et Cerniglia, 1992). Selon EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable (Perrin et Scharff, 1999).

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus; Ils entrainent l'eczéma et des troubles gastriques. Leur

injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes (Fernandes et al., 1991; Srivastava et al., 2004).

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire d'accentuer la sensibilisation et de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants.

I.7. Incidence sur l'environnement des eaux polluées par les colorants

Du fait de leur forte solubilité relative, les colorants synthétiques polluent l'eau et peuvent être détectés sous forme de trace dans les eaux résiduaires. Leur présence dans les eaux, même en faible quantité (< 1 ppm), est visible et indésirable (Robinson et al., 2001 ; Han et al.,2011). Toutefois, le déversement des eaux résiduaires contenant les colorants dans l'environnement est une source de pollution considérable, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et peut engendrer par réaction chimique de nature diverse, des sous-produits souvent plus toxiques que les composés parents (Saquib et Muneer, 2003). Dans ces conditions, la bioaccumulation de ces polluants expose l'homme qui se trouve en bout de chaine alimentaire. Par ailleurs, cette accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière et perturbe l'écosystème (Merzouk et al., 2010). En plus, les eaux souterraines sont aussi affectées par lessivage du sol (Khaled et al., 2009).

</u> Les dangers potentiels

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène bactérienne. Manahan, (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al., (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être

perçue par l'œil humain à partir de 5 10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

🖶 Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (Pagga et Brown, 1986). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

-Les molécules aromatiques sont plus persistantes que les alcanes.

-Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés.

-La persistance des molécules aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

-Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Ganesh, 1992). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Brown et De Vito, 1993 ; Tsuda et al., 2000), leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Culp et al., 2002).

Les sous produits de chloration (SPC) : l'effet mutagène, tératogène ou cancérigène des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation par le chlore. Nous pouvons ainsi citer comme sous produit d'oxydation les tri-halo-méthanes dont leur concentration dans les eaux traitées par le chlore peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L. Ces derniers sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Mills et al., 1998).

I.8. Bref aperçu sur les colorants étudiés

Le choix des colorants étudiés (**Rouge Congo** et **Bleu de Méthylène**) répond aux critères suivants : leurs solubilités élevées dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Dans un but comparatif, les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure : le premier anionique et le second cationique.

Le Rouge Congo (RC) est un colorant azoïque à base de benzidine. Il a été sélectionné dans cette étude en tant que modèle de colorant anionique pour sa haute solubilité en solution aqueuse et sa persistance, une fois qu'il est déchargé dans l'environnement naturel. Le RC est métabolisée en benzidine, un cancérogène connu pour l'homme et l'exposition à ce colorant peut provoquer des réactions allergiques. Le RC se retrouve principalement dans les effluents rejetés par le textile, le papier, l'imprimerie, l'industrie du cuir, etc. (Han et al., 2008 ; Ahmad et Kumar, 2010) et pendant l'opération de teinture, environ 15% de RC finit dans les eaux usées (Chatterjee et al., 2010).

Par contre, **le Bleu de Méthylène (BM)** est un colorant cationique, il n'est pas considéré comme extrêmement toxique, mais il peut avoir divers effets nocifs. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux. En cas d'inhalation, il peut donner lieu à de courtes périodes de respiration rapide ou difficile, tandis que l'ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure et peut provoquer des nausées, des vomissements, la diarrhée et la gastrite. Une grande quantité crée des douleurs abdominales et thoraciques, maux de tête sévères, transpiration abondante, confusion mentale, miction douloureuse, et la méthémoglobinémie comme syndromes (Bhattacharyya et Sharma, 2005 ; Gouamid et al., 2013 ; Hameed et al., 2008).

Le tableau I.4 représente les principales propriétés physico-chimiques des deux colorants étudiés.

Nom	Bleu de méthylène (BM)	Rouge Congo (RC)	
Famille	Colorants Basiques	Colorants directs	
Formule brute C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl		$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	
Appellation chimique3.7-bis(dimethylamino)- phenothiazin-5-ium chloride		Sodium 3.3'-(1E.1'E)-biphenyl- 4.4'-diylbis(diazene-2.1- diyl)bis(4-aminonaphthalene-1- sulfonate)	
Masse molaire (g/mol)	319,85	696,66	
Dimensions (Å)	15 (diamètre)	17,5×5,0×2,8	
λ _{max} (nm)	665	500	
Structure	H ₃ C _N H ₃ C _N CH ₃ CH ₃	NH ₂ N=N- N=N- N=N- N=N- N=N- N=N- NH ₂ NH ₂ NH ₂ NH ₂ N=N- N=N- N=N- NH ₂	
Numéro CAS	61-73-4	573-58-0	
C.I.	52015	22120	

Tableau I.4. Principales caractéristique physico-chimique des colorants étudiés (Bouchemal et al, 2011; Magriotis et al., 2012).

I.9. Conclusion

Les colorants représentent un marché mondial important en raison de leurs utilités dans les divers domaines d'activités de l'homme. Ils sont employés dans le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc. Cependant, les rejets chargés en colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est extrêmement important de traiter les colorants avant leurs rejets dans l'environnement notamment aquatique. Dans le chapitre suivant de cette étude, il est donné un aperçu sur les techniques de traitement des effluents contenant ces colorants.

Références bibliographiques

Ahmad R., Kumar R., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci. 257 (5) 1628–1633.

Ali M., Sreekrishnan T.R., (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents - a review. Adv. Environ. Res. 5 (2) 175–196.

Bauer C., Jacques P., Kalt A., (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (1) 87–92.

Bhattacharyya K.G., Sharma A., (2005). Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. Dyes Pigm. 65 (1) 51–59.

Bouchemal N., Merzougui Z., Addoun F., (2011). Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de dattes. J. Soc. Alger. Chim. 21(1) 1–14.

Brown M.A., De Vito S.C., (1993). Predicting azo dye toxicity. Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23(3) 249–324.

Capon M., Courilleu-Haverlant V., Valette C., (1996). Chimie des couleurs et des odeurs. Editeur : Culture et technique, Nantes, France, 255 p.

Chatterjee S., Lee M.W., Woo S.H., (2010). Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. Bioresour. Technol. 101 (6) 1800–1806.

Chung K.T., Cerniglia C.E., (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. Mutat. Res. /Reviews in Genetic Toxicology 277(3) 201–220.

Chung K.T., Fulk G.E., Andrews A.W., (1981). Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol. 42 (4) 641–648.

Clarke A.E., Anliker R., (1980). Organic dyes and pigments. In: Hutzinger, O. (ed.) The handbook of environmental chemistry, Vol. 3, Part A. Editor: Springer-Verlag, Berlin, 181–215.

Colour Index, (1975). The Society of Dyers and Colourists. Revised 3rd edition, Volume 1-6, United Kingdom, 6418 p.

Combes R.D., Haveland-Smith R.B., (1982). A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. Mutat. Res. /Reviews in genetic toxicology 98 (2) 101–243.

Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Benson R.W., Blankenship L.R., Webb P.J., Mellick P.W., Trotter R.W., Shelton S.D., Greenlees K.J., Manjanatha M.G., (2002). Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutat. Res. (506–507): 55–63.

DEPA, (2000). (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes. 210–253.

Fernandes C., Lalitha V.S., Rao K.V.K., (1991). Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. Carcinogenesis 12 (5) 839–845.

Ganesh R., (1992). Fate of azo dye in sludges. Master's thesis. Polytechnic institute and state university, Virginia, USA, 193 p.

Gouamid M., Ouahrani M.R., Bensaci M.B., (2013). Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Energy Procedia 36: 898–907.

Greene J.C., Baughman G.L., (1996). Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. Text. Chem. Color. 28 (4) 23–30.

Guivarch E.Z., (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée, Paris, France, 232 p.

Hameed B.H., Ahmad A.A., (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. J. Hazard. Mater. 164 (2–3) 870–875.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. J. Hazard. Mater. 158 (1) 65–72.

Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., Zou, L., (2008). Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bioresour. Technol. 99 (8) 2938–2946.

Han X., Wang W., Ma X., (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chem. Eng. J. 171 (1) 1–8.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Hermann J.M., (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. App. Cata., B 31 (2) 145–157.

IARC, (1982). World Health Organization, International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemicals to humans « Some industrial chemicals and dyestuffs », Vol 29, Lyon, France, 417 p.

Juster N.J., (1962). Color and Chemical Constitution. J. Chem. Educ. 39 (11) 596–601.

Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon. Desalination 238 (1–3) 210–232.

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., (2002). Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. Environ. Sci. Technol. 36 (6) 1202–1211.

Kornbrust D., Barfknecht T., (1985). Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. Environ. Mutagen. 7 (1) 101–120.

Lee J-W., Choi S-P., Thiruvenkatachari R., Shim W-G., Moon H., (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. Dyes Pigm. 69 (3) 196–203.

Magriotis Z.M., Vieira S.S., Santos N.A.V., Cardoso M.D.G., Saczk A.A., (2012). Macauba palm (Acrocomia aculeata) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. Chem. Eng. J. 183: 152–161.

Manahan S.E., (1994). Environmental chemistry, 6th Edition, Editeur: CRC Press, Lewis publisher, Boca Raton, Florida (USA), 832 p.

McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat I.M., Marchant R., Smyth W.F., (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol. 56 (1–2) 81–87.

Merouani D.R., (2011). Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procèdes d'oxydation avancée (POA). Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Lille 1 (Lille, France) et université d'Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem, Algérie), 202 p.

Merzouk B., Madani K., Sekki A., (2010). Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. Desalination 250 (2) 573–577.

Mills C.J., Bull R.J., Cantor K.P., Reif J., Hrudey S.E., Huston P., (1998). Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group. Chronic. Dis. Can. 19 (3) 91–102.

Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J., (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 Res. 39 (11) 4412–4417.

Pagga U., Brown D., (1986). The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere 15 (4) 479–491.

Perrin R., Scharff J.-P., (1999). Chimie Industrielle, 2^{ème} édition. Editeur: Dunod, Collection : Masson sciences, Paris, France, 1136 p.

Rajagopalan S., (1995). Water pollution problem in textile industry and control. *In:* R.K. Trivedy (Ed.), Pollution management in industries. Environmental Pollution, Karad, India, 21–44.

Rehn L., (1895). Blasengeschwulste bei Fuchsin arbeitern. Arch. Klin Chir. 50: 588–600.

Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M., (1984). Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems. Environ. Mutagen. 6 (5) 705–717.

Robinson T., Mc Mullan G., Marchant R., Nigam P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77 (3) 247–255.

Rosenkranz H.S., Klopman G., (1989). Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes. Mutat. Res. /Reviews in Genetic Toxicology 221 (3) 217–234.

Rosenkranz H.S., Klopman G., (1990). Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes. Mutagenesis 5 (2) 137–146.

Routh T., (1998). Anaerobic Treatment of vegetable tannery wastewater by UASB process. Ind. J. Environ. Prot. 20 (2) 115–123.

Saha P.D., Chowdhury S., Mondal M., Sinha K., (2012). Biosorption of direct red 28 (Congo Red) from aqueous solutions by eggshells: batch and column studies. Separ. Sci. Technol. 47 (1) 112–23.

Saquib M., Muneer M., (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. Dyes Pigm. 56 (1) 37–49.

Shu H.-Y., Chang M.-C., (2005). Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/ O_3 and UV/ H_2O_2 processes. Dyes Pigm. 65 (1) 25–31.

Specht K., Platzek T., (1995). Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects. Dtsch. Lebensm.-Rundsch. 91: 352–359.

Srivastava S., Sinha R., Roy D., (2004). Toxicological effects of malachite green. Aquat. Toxicol. 66 (3) 319–329.

Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., Ueno S., Susa N., Ishida K., Kawamura N., Sekihashi K., Sasaki Y.F., (2000). The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. Mutat. Res. 465 (1–2) 11–26.

Welham A., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (5) 140–143.

Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., (1998). The biotechnology Approach to colour removal from textile effluent. JSDC 114 (2) 38–41.

Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., (2000). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, Italie.

Zollinger H., (1991). Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dye and pigments, 2nd Ed, VCH Publications, New York, USA, 496 p.

CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES COLORANTS EN MILIEU AQUEUX

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés l'ensemble des procédés de traitements conventionnels : chimiques, physiques et biologiques. Les procédés chimiques comptent les procédés d'oxydation classique (par des oxydants tels que : NaOCl, ozone, H₂O₂) et les procédés d'oxydation avancée. Pour les procédés physiques, on peut citer la coagulation-floculation et la décantation, les techniques membranaires, l'échange d'ions et l'adsorption. Les procédés biologiques couvrent les traitements aérobie et anaérobie (Robinson et al., 2001 ; Pokhel et Viraraghavan, 2004; Kamali et Khodaparast, 2015). La présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients, en vue de mieux les situer par rapport à leur applicabilité dans le contexte économique des pays en développement.

II.2. Procédés de traitements biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique (Martins et al., 2003 ; López et al., 2004). Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr, (1977), la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène (Kapdan et Ozturk, 2005 ; Van der Zee et Villaverde, 2005 ; Chan et al., 2009).

II.2.1. Procédés de traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques; il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (Sani et Banerjee, 1999). Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement (Pagga et Taeger, 1994 ; Hitz et al., 1978). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

 Li et al., (2015) ont utilisé la souche Acinetobacter baumannii YNWH 226 pour dégrader le Rouge Congo dans des conditions aérobies, 98,62% de couleur a été éliminé pendant 48 h d'expérience de décoloration en utilisant 100 mg/L du colorant.

- Sarayu et Sandhya, (2010) ont étudié l'efficacité de la décoloration et de la dégradation d'un colorant azoïque (Remazol Orange) en utilisant *Pseudomonas aeruginosa*. Ce dernier était capable de décolorer ce colorant efficacement jusqu'à un maximum de 82,4%.

II.2.2. Procédés de traitement anaérobie

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé de traitement présente une efficacité importante pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevée. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxiques que les composés initiaux (Weber et Wolfe, 1987). Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (Bromley-Challenor et al., 2000 ; Chen et al., 2003).

- Cai et al., (2012) ont utilisé *Shewanella oneidensis MR-1* pour dégrader un colorant azoïque typique (Methyl orange), dans des conditions anaérobies, les résultats indiquent un taux de décoloration de 80%.

II.3. Les procédés de traitement physico-chimiques

II.3.1. Les procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que : l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), le chlore (Cl₂), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes (Crini et al., 2007).

L'application de ce procédé sur le traitement des eaux polluées permet d'augmenter la biodégradabilité du polluant sans affecter la teneur en Carbone Organique Total (COT). En effet, il a été démontré, que la décomposition de produits organiques est partielle dans certains cas, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que le polluant initial. En particulier, l'utilisation du chlore comme oxydant chimique, peut conduire à la formation de substances cancérigènes, notamment des dérivés organo-halogénés qui font l'objet de nombreux débats. Contrairement au peroxyde d'hydrogène, l'ozone moléculaire dissout est capable d'oxyder directement de nombreux composés organiques. Cependant, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide en dioxygène. Par conséquent, l'oxydation chimique par O_3 ou H_2O_2 , est de préférence mise en œuvre dans les conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (décomposition en radicaux OH•). Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Crini et al., 2007).

🕹 L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Kałużna-Czaplińska et al., (2010) ont étudié sur la dégradation chimique du colorant (C.I. Acid Brown 349) en utilisant comme oxydants l'hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène, une décoloration élevée de 100% a été obtenue dans des conditions de réaction optimales avec l'hypochlorite de sodium. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux colorés, en raison des effets négatifs qu'il induit (Slokar et Le Marechal, 1998), notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés

qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

🖶 L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité. Les rendements de décoloration, obtenus par Ciardelli et Ranieri, (2001) lors du traitement d'un rejet de l'industrie textile par ozonation, varient de 95 à 99%. Notons cependant que l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des colorants avant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites, tout en aboutissant à une réduction de la coloration de l'effluent (Slokar et Le Marechal, 1998). Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables. Du fait que l'ozone peut être appliqué à l'état gazeux, le volume d'effluents et de boues à traiter ne connaît aucune augmentation (Robinson et al., 2001). D'un autre côté, l'utilisation de l'ozone comme agent activant du peroxyde d'hydrogène entraine une augmentation du rendement du processus de décoloration. De plus, la combinaison de ces deux substances se révèle être plus adaptée au traitement des complexes formés entre les colorants et les cations métalliques (Strickland et Perkins, 1995). En revanche, la courte durée de demi-vie, entraînant une demande continue en ozone, alliée au caractère relativement coûteux du produit, constitue le principal inconvénient du procédé. Des travaux ont été orientés ainsi vers la recherche de méthodes de traitements moins chères et permettant d'obtenir des taux d'élimination similaires vis-à-vis des colorants.

4 Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant, il est nécessaire de l'activer (Slokar et Le Marechal, 1998). Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux. A titre d'exemple, des rendements de 85 et 80%, obtenus par Gregor et Schwarzer, (1993) et Pittroff et Gregor, (1992) respectivement, ont été rapportés dans le cadre de l'élimination du Blue 186 à l'aide du peroxyde d'hydrogène activé respectivement par l'ozone et le rayonnement UV. Des rendements similaires, ou parfois supérieurs, obtenus au moyen des mêmes procédés dans le cadre de l'élimination du Direct Blue 71, du Reactive Red 35 ou encore du Blue 27, ont été rapportés par les mêmes auteurs.

II.3.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation *in situ* d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle (OH•), qui est un oxydant très fort (E°= 2,8 V/ESH à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical :

1. La photolyse de l'eau, qui comporte la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe consiste en l'irradiation de l'effluent par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde appropriée ; la photolyse indirecte consiste à irradier l'eau à traiter en présence de peroxyde d'hydrogène ;

2. Le procédé Fenton H_2O_2/Fe^{2+} ;

3. La photocatalyse, qui regroupe la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène, appelée encore procédé photo-Fenton, est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement ; tandis que la dépollution photocatalytique hétérogène des eaux usées est basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre, tels que le TiO₂, le Fe₂O₃, dispersés dans l'eau. Compte tenu de ces différentes méthodes de fabrication du radical OH•, les procédés d'oxydation avancée sont répartis en procédé d'oxydation avancée chimique, électrochimique et photochimique.

Frocédé d'oxydation avancée chimique : Procédé Fenton (Fe^{2+/}H₂O₂)

Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène, en fer et le pH (Barbusiński, 2005 ; Ledakowicz et al., 2012).

- Liu et al., (2011) ont étudié l'élimination de Bleu de Méthylène par ce procédé. Ils ont atteint une décoloration de 96% de ce colorant après seulement 30 minutes de traitement.

- Ertugay et Acar, (2017) ont étudié la dégradation de Direct Blue 71 par le procédé d'oxydation de Fenton. Dans les conditions optimales, 94% et 50,7% d'efficacité d'élimination de la couleur et la DCO respectivement, dans 100 mg/L de solution aqueuse de ce colorant ont été obtenus après 20 minutes de réaction.

4 *Procédés d'oxydation avancée électrochimique*

Ces techniques consistent à éliminer les colorants sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu ou pas de réactifs chimiques. Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques. Martínez-Huitle et Brillas, (2009) ont répertorié dans une revue générale les différents techniques électrochimiques efficaces et développées pour décolorer et /ou dégrader les effluents industriels.

Procédés d'oxydation avancée photochimique

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles (Robinson et al., 2001).

- **Peroxonation (O₃/H₂O₂):** La décomposition de l'ozone (O₃) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner même dans les eaux de forte turbidité. Mais son efficacité est tributaire de la nature du polluant. Khan et al., (2010) ont étudié le processus d'ozonation en présence du peroxyde d'hydrogène pour la décoloration de la solution de colorant synthétique Red Cl-5B et ils ont obtenu une élimination de plus de 90% de couleur et 80% de DCO pour toutes les concentrations étudiés.

- Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂): Ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle. Baffoun et al., (2017) ont étudié la décoloration des deux colorants (Acid Yellow 54 et Basic Blue 9) par ce procédé. Le processus UV / H₂O₂ conduit à plus de 99% de la décoloration de colorant acide azoïque en 210 minutes, tandis que le colorant basique thiazine est décoloré après 500 minutes d'exposition aux UV et en présence de H₂O₂. Pour avoir une efficacité suffisante de l'oxydation des polluants par ce procédé, il est nécessaire d'opérer à une dose élevée en peroxyde d'hydrogène et aussi en intensité de la lumière UV. Le pH du milieu doit être optimisé afin d'éviter la formation de précipités.

- Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂): Plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO₂ comme photocatalyseur tels que son faible coût et sa

stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. Zhang et al., (2012) ont appliqué ce procédé pour l'élimination du Bleu de Méthylène. Une décoloration de 99% et une élimination du COT de 95% de 20 mg/L de Bleu de Méthylène ont été obtenues après 30 secondes et 120 secondes de temps d'irradiation UV, respectivement.

II.3.3. Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une méthode physico-chimique de traitement des eaux. Elle est largement utilisée pour l'élimination des colorants. Son principe est basé sur la neutralisation et l'agglomération des particules colloïdales. Ces particules sont caractérisées par un diamètre très faible et une charge négative ce qui engendre une répulsion intercolloïdale. Ces deux propriétés produisent un système colloïdal stable difficile à décanter. L'ajout d'un coagulant qui est souvent un sel de fer ou d'aluminium (FeClSO₄, FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃, AlCl₃) permet la neutralisation de ces colloïdes et la formation des agglomérats qui peuvent être ensuite éliminés par décantation et filtration. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées.

- Verma et al., (2014) l'ont appliquée pour le traitement des trois catégories différentes de colorants à savoir: Reactive Black 5, Rouge Congo, Disperse Blue 3 en utilisant un coagulant composite (chlorure de magnésium MgCl₂ ajouté avec du chlorhydrate d'aluminium), ils ont obtenu une efficacité de décoloration de 90% lorsque les deux coagulants ont été utilisés en proportion égale avec une dose combinée de 800 mg/L à pH 12.

- Wong et al., (2007) ont utilisé des coagulants tels que l'alun, le chlorure de polyaluminium (PACl) et MgCl₂, et un coagulant anionique auxiliaire, pour traiter des solutions aqueuses contenant des rapports variables de colorants réactifs et dispersés commerciaux. Les résultats trouvés montrent que le PACl était plus efficace que MgCl₂ et l'alun, obtenant une élimination de couleur supérieure à 99% et une réduction de 96,3% de la DCO en utilisant une plus petite quantité du coagulant. L'ajout de coagulant anionique auxiliaire a amélioré le temps de sédimentation des flocs.

Bien que la coagulation-floculation soit bien adaptée au traitement des effluents industriels chargés en colorants textiles, elle est limitée par la formation des boues et le couplage obligatoire au traitement chimique (Cheknane et al., 2006 ; Leiknes, 2009 ; da Costa Filho et al., 2016).

II.3.4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode électrochimique de traitement des eaux. Elle est utilisée comme une alternative à la méthode physicochimique de coagulation-floculation. Le principe de cette technique repose sur la libération des coagulants in situ par l'électrodissolution de l'anode métallique essentiellement en Al, Fe ou hybrides. Lors du passage du courant à travers l'eau à traiter, une libération des ions métalliques se produit à l'anode et un dégagement d'hydrogène se produit au voisinage de la cathode. Les ions métalliques libérés vont réagir avec l'eau pour former des hydroxydes métalliques et des oxyhydroxydes métalliques qui sont capables de déstabiliser les colloïdes en suspension en formant des flocs faciles à éliminer par précipitation ou filtration. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport à la méthode classique de coagulation-floculation car elle se réalise sans ajout de réactif chimique. Par conséquence, elle n'engendre pas de pollution secondaire. En outre l'électrocoagulation est capable d'éliminer des colloïdes très fins (Kannan et al., 2006). Elle provoque ainsi la formation rapide des ions métalliques ce qui rend le temps de traitement plus court (Cenkin et Belevstev, 1985). Cependant, ce procédé présente un inconvénient majeur qui est lié à la conductivité de l'eau polluée qui est souvent faible et insuffisante pour permettre le passage du courant entre les électrodes sans consommation irrationnelle d'électricité. C'est ainsi que l'ajout du chlorure de sodium est nécessaire pour débloquer ce dysfonctionnement (Yang et Dluhy, 2002).

Phalakornkule et al., (2010) ont étudié l'élimination de colorant réactif et un autre dispersé, avec une concentration initiale en colorant de 100 mg/L et un coût énergétique de l'ordre de 1 kWh m³ pour obtenir un taux d'élimination supérieur à 95% pour les deux colorants.

-Une autre étude montre que l'électrocoagulation a pu éliminer plus de 70% de la DCO, des polyphénols et de la couleur foncée présents dans les eaux usées des moulins à olives en raison de l'électrogénération *in situ* de l'hydroxyde d'aluminium, de l'oxydation électrochimique et de la réaction avec les espèces solubles (Hanafi et al., 2010).

II.3.5. Les techniques membranaires

Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants. Leur utilisation dans l'élimination des colorants permet d'obtenir des concentrations assez réduites en ces éléments. Les inconvénients de cette technique c'est qu'elle est très onéreuse et nécessite des moyens importants d'opération et de maintenance, outre la nécessité de reminéralisation de l'eau après le traitement (Ciardelli et al., 2000).

On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration.

- La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve (insoluble dans l'eau). Foorginezhad et Zerafat, (2017) ont étudié la microfiltration des colorants cationiques en utilisant des membranes de nano-argile avec un taux d'élimination entre 90,2% et 95,5%.

L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode de coagulation/floculation.
 Kim et al., (2007) ont expérimenté cette technique pour l'élimination de colorant dispersée utilisant une membrane céramique.

- La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile, le taux de rétention dépasse les 97%. Aouni et al., (2012) l'ont appliqué pour le traitement des colorants réactifs synthétiques, plus de 95% de la rétention de la DCO et plus de 98% de la rétention de la couleur ont été observés pour toute la gamme de pression transmembranaire en utilisant la membrane NF 270.

- L'osmose inverse est la technique la plus répandu en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétention de matières colorantes. Marcucci et al., (2001) ont obtenu un taux d'élimination supérieur à 90% en utilisant cette technique.

II.3.6. Adsorption sur les phases solides

L'adsorption sur les phases solides est une technique qui consiste à fixer des molécules sur la surface des solides par des liaisons covalentes où par des interactions spécifiques. Cette technique est largement utilisée pour piéger les polluants soit de nature organique soit inorganique. Pour les colorants, on trouve de nombreuses études qui ont montré l'efficacité de leurs éliminations par cette méthode sur des matériaux commerciaux, synthétiques ou naturels. Le charbon actif est parmi les adsorbants qui ont été largement étudiés pour l'adsorption des colorants, sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart de ces polluants (Purkait et al., 2007 ; Cheng et al., 2015). Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives. Alors, les recherches de nouveaux produits se sont orientées

vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

- Gupta et Suhas, (2009) ont répertorié dans une revue, les différents adsorbants de faible coût utilisés pour l'adsorption des colorants de l'eau. Parmi ces supports on cite les argiles, les bioadsorbants et les déchets solides agricoles.

- Salleh et al., (2011) ont répertorié l'utilisation de déchets solides agricoles pour l'adsorption de deux classes de colorants, colorants cationiques et anioniques et permet une comparaison simple entre l'adsorption des deux colorants par le même adsorbant.

Dans le prochain chapitre, Il est prévu de présenter d'autres adsorbants dont l'application est moins onéreuse en l'occurrence les noyaux de dattes utilisées dans cette étude entre autres. Une étude bibliographique sur ces biomatériaux ainsi que l'adsorption de colorants seront présentés.

II.3.7. Les procédés d'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Il existe différents types d'échangeurs :

- Les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonates.

- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.

- Les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.

- Les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité). La forme générale de l'équation **(II.1)** sur laquelle est basé le phénomène d'échange d'ions s'écrit :

$$\mathbf{n} \left(\mathbf{R}^{-} \mathbf{A}^{+}\right) + \mathbf{B}^{\mathbf{n}^{+}} \longrightarrow \mathbf{R}^{\mathbf{n}^{-}} \mathbf{B}^{\mathbf{n}^{+}} + \mathbf{n} \mathbf{A}^{+}$$
(II.1)

Où :

R⁻: radical ionique incorporé à la résine échangeuse d'ions.

A⁺: ion fixé sur la résine neuve.

 $\mathbf{B}^{\mathbf{n}+}$: ions en solution.

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Son avantage majeur, un

peu controversé, réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif (Slokar et Le Marechal, 1998).

Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique bien aux effluents contenant des colorants. Une étude a permis de montrer l'efficacité de l'élimination de colorant cationique (Methyl violet 2B) de l'eau en utilisant deux types de membranes d'échange de cations d'acide fort, le taux élimination obtenu est de 93% (Wu et al., 2008).

II.4. Principaux avantages et inconvénients des procédés d'élimination des colorants

Le **tableau II.1** résume les avantages et les inconvénients des procédés d'élimination des colorants, dont le principal atout réside dans le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre beaucoup d'entre elles difficilement accessibles aux pays en développement ou de peser lourd, en termes financiers.

Procédés de traitement	Avantages	Inconvénients
Hypochlorite de sodium	 Elimination rapide des colorants ; coût très abordable ; manipulation simple. Initie et accélère le clivage des liaisons azoïques. 	- Formation des sous-produits cancérigènes tels que les amines aromatiques et organochlorés.
Ozone	 Bonne capacité de traitement d'une grande variété de colorants. Appliqué à l'état gazeux: pas d'altération du volume. 	Demi-vie courte (20 min).Produit relativement cher.
Peroxyde d'hydrogène	- Coût très abordable.	- Stabilité à l'état pur, nécessité d'utilisation d'un catalyseur.
Réactif de Fenton	 Efficace pour l'élimination des colorants résistants à la biodégradation. Décoloration efficace des colorants solubles et insolubles. 	- Forte génération de boue.
Photochimie	- Pas de production de boues.	- Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.
Electrochimie	 Elimination rapide et efficace des colorants. Les composés de dégradation sont non dangereux. 	- Coût élevé de l'électricité.
Adsorption (Charbon actif)	 Bonne élimination d'une grande variété de colorants. Technologie simple. Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants (déchets agricoles). 	 Investissement et coût de fonctionnement élevés. Lent et limité en volume. Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible. Sélectif. Formation de boue.

Tableau II.1. Avantages et inconvénients des méthodes actuelles d'élimination des colorants des effluents industriels (Robinson et al., 2001).

Chapitre II

Tableau II.1. (La suite)

Procédés de traitement	Avantages	Inconvénients
Filtration membranaire	 Elimine tous les types de colorants. Utilisation simple et rapide, réduction de la couleur. Pas d'addition de produits chimiques. Faible consommation énergétique. Grands volumes traités. 	 Production de boues concentrées. Investissement important. Sélectif. Encrassement rapide des membranes. Pré et post traitement nécessaires.
Échange d'ion	- Régénération: pas de perte d'adsorbant.	 Pas efficace pour tous les colorants. Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé.
Irradiation	- Oxydation efficace à l'échelle du laboratoire.	- Nécessite beaucoup d'O ₂ dissous.
Coagulation/ Floculation	 Coût très abordable ; équipement simple. Décoloration relativement rapide. Réduction significative de la DCO. 	 Formation de boues et fonctionnement onéreux. Adjonction de produits chimiques nécessaires. Coagulants non réutilisables. Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
Électrocoagulation	- Économiquement faisable.	- Production élevée de boues.
Aérobie	- Approprié pour les colorants Insolubles.	 Spécifique à certains colorants. Grandes quantités de boues générées. Besoins énergétiques importants.
Anaérobie	 Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction. Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site. 	 Produits de dégradation inconnus. Beaucoup de produits toxiques non dégradés. Nécessite de grands réservoirs d'aération.

II.5. Conclusion

Dans cette partie, il a été décrit brièvement, l'ensemble des techniques de traitement des eaux employées aussi bien pour traiter les eaux à charge polluante organique que métallique. L'accent a été mis sur le traitement des eaux contenant des colorants textiles ; des exemples et études issus de la bibliographie ont été cités. Les avantages et inconvénients de ces techniques ont été répertoriés dans un tableau pour faciliter le choix d'un procédé par rapport à d'autres. Le procédé d'adsorption; choisi dans cette étude n'a pas été développé, il va faire l'objet du chapitre suivant.

Références Bibliographiques

Aouni A., Fersi C., Cuartas-Uribe B., Bes-Pía A., Alcaina-Miranda M.I., Dhahbi M., (2012). Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. Desalination 297: 87–96.

Baffoun A., El Ghali A., Hachani I., (2017). Decolorization kinetics of acid azo dye and basic thiazine dye in aqueous solution by UV/H₂O₂ and UV/fenton: effects of operational parameters. AUTEX Res J 17 (1) 85–94.

Barbusiński K., (2005). The Modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. Pol. J. Environ. Stud. 14 (3) 281–285.

Bromley-Challenor K.C.A., Knapp J. S., Zhang Z., Gray N.C.C., Hetheridge M.J., Evans M.R., (2000). Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. Water Res. 34 (18) 4410–4418.

Cai P-J., Xiao X., He Y-R., Li W-W., Chu J., Wu C., He M-X., Zhang Z., Sheng G-P., Lam M.H-W., Xu F., Yu H-Q., (2012). Anaerobic biodecolorization mechanism of methyl orange by Shewanella oneidensis MR-1. Appl. Microbiol. Biotechnol. 93 (4) 1769–1776.

Cenkin E.V., Belevstev N.A., (1985). Electrochemical treatment of industrial wastewater. Effluent Water Treat. J. 25 (7) 243–247.

Chan Y.J., Chong M.F., Law C.L., Hassell. D.G., (2009). A review on anaerobic- aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. Chem. Eng. J. 155 (1–2) 1–18.

Cheknane B., Zermane F., Naceur M.W., Belhamel M., Pontie M., (2006). Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile algérienne modifiée. Rev. Energ. Ren. 9 (1) 11–16.

Cheng Z., Zhang L., Guo X., Jiang X., Li T., (2015). Adsorption behavior of direct red 80 and congo red onto activated carbon/surfactant: Process optimization, kinetics and equilibrium. Spectrochim. Acta Part A 137: 1126–1143.

Chen K.-C., Wu J.-Y., Huang C.-C., Liang Y.-M., Hwang S.-C.J., (2003). Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. J. Biotechnol. 101 (3) 241–252.

Ciardelli G., Corsi L., Marcucci M., (2000). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. Resour. Conserv. Recycl. 31 (2) 189–197.

Ciardelli G., Ranieri N., (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. Water Res. 35 (2) 567–72.

Crini G., Badot P-M., Morin-Crini N., Torri G., (2007). Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. 352 p. In: Crini G., Badot P-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, Paris, 15–62.

Da Costa Filho B.M., da Silva V.M., de Oliveira Silva J., da Hora Machado A.E., Trovo A.G., (2016). Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. J. Environ. Manage. 174: 71–78.

Ertugay N., Acar F.N., (2017). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. Arab. J. Chem. 10 (1) 1158–1163.

Foorginezhad S., Zerafat M.M., (2017). Microfiltration of cationic dyes using nano-clay membranes. Ceram. Int. 43 (17) 15146–15159.

Gregor K.H., Schwarzer H., (1993). Oxidative decolourisation of textile wastewater with advanced oxidation processes. Paper presented at symposium "*Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda*", Portoroz, Slovénie.

Gupta V.K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. J. Environ. Manage. 90 (8) 2313–2342.

Hanafi F., Assobhei O., Mountadar M., (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. J. Hazard. Mater. 174 (1) 807–812.

Hitz H.R., Huber W., Reed R.H., (1978). Publication sponsored by EDTA the adsorption of dyes on activated sludge. J. Soc. Dyers Colour. 94 (2) 71–76.

Kałużna-Czaplińska J., Gutowska A., Jóźwiak W.K., (2010). The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. Dyes Pigm. 87 (1) 62–68.

Kamali M., Khodaparast Z., (2015). Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. Ecotoxicol. Environ. Saf. 114: 326–342.

Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., (2006). Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated areca catechu nut carbon. J. Hazard. Mater. 137 (3) 1803–1809.

Kapdan I.K., Ozturk R., (2005). Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration. J. Hazard. Mater. B 123 (1–3) 217–222.

Khan H., Ahmad N., Yasar A., Shahid R., (2010). Advanced Oxidative Decolorization of Red Cl-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics. Pol. J. Environ. Stud. 19 (1) 83–92.

Kim H.-G., Park C., Yang J., Lee B., Kim S.-S., Kim S., (2007). Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions. Desalination 202 (1–3) 150–155.

Ledakowicz S., Bilińska L., Żyłła R., (2012). Application of fenton reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions. Ecol. Chem. Eng., S 19 (2) 163–174.

Leiknes T.O., (2009). The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review. J. Environ. Sci. 21 (1) 8–12.

Li R., Ning X-A, Sun J., Wang Y., Liang J., Lin M., Zhan Y., (2015). Decolorization and biodegradation of the Congo red by Acinetobacter baumannii YNWH 226 and its polymer production's flocculation and dewatering potential. Bioresour. Technol. 194: 233–239.

Liu J., Gao H., Liu S., (2011). Decolorization of methylene blue dye wastewater by Fenton's reagent. Advanced Materials Research. 295-297: 1447–1450.

Loehr R.C., (1977). Pollution Control for Agriculture. Academic Press, New York, États-Unis d'Amérique, 398 p.

López C., Valade A.G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J.M., (2004). Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. Anal. Biochem. 335 (1) 135–149.

Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G., (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. Desalination 138 (1–3) 75–82.

Martins M.A.M., Nelson L., Silvestre A.J.D., Queiroz M.J., (2003). Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. Chemosphere 52 (6) 967–973.

Martínez-Huitle C.A., Brillas E., (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Catal., B 87 (3–4) 105–145.

Pagga U., Taeger K., (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. Wat. Res. 28 (5) 1051–1057.

Phalakornkule C., Polgumhang S., Tongdaung W., Karakat B., Nuyut T., (2010). Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. J. Environ. Manage. 91 (4) 918–926.

Pittroff M., Gregor K.H., (1992). Decolorisation of textile waste waters by UV radiation with hydrogen peroxide. Melliand English 6, translation of Melliand Textilberichte 73, 526 p.

Pokhel D., Viraraghavan T., **(2004).** Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. Sci. Total Environ. 333 (1–3) 37–58.

Purkait M.K., Maiti A., DasGupta S., De S., (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. J. Hazard. Mater. 145 (1–2) 287–295.

Robinson T., Mc Mullan G., Marchant R., Nigam P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77 (3) 247–255.

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.

Sani R.K., Banerjee U.C., (1999). Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. Enzyme and microb. Technol. 24 (7) 433–437.

Sarayu K., Sandhya S., (2010). Aerobic biodegradation pathway for remazol orange by Pseudomonas aeruginosa. Appl. Biochem. Biotechnol. 160 (4) 1241–1253.

Slokar Y.M., Le Marechal A.M., (1998). Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes Pigm. 37 (4) 335–356.

Strickland A.F., Perkins W.S., (1995). Decoloration of continuous dyeing waswater by ozonation. Text. Chem. Color. 27 (5) 11–15.

Van der Zee F.P., Villaverde S., (2005). Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. Water Res. 39 (8) 1425–1440.

Verma A.K., Bhunia P., Dash R.R., (2014). Reclamation of Wastewater Using Composite Coagulants: a Sustainable Solution to the Textile Industries. Chem. Eng. Trans. 42: 175–180.

Weber E.J., Wolfe L.N., (1987). Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. Environ. Toxicol. Chem. 6 (12) 911–919.

Wong P.W, Teng T.T., Nik Norulaini N.A.R., (2007). Efficiency of the Coagulation-Flocculation Method for the Treatment of Dye Mixtures Containing Disperse and Reactive Dye. Water Qual. Res. J. Can. 42 (1) 54–62.

Wu J.-S., Liu C.-H., Chu K.H., Suen S.-Y., (2008). Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. J. Membr. Sci. 309 (1–2) 239–245.

Yang C.-L., Dluhy R., (2002). Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. J. Hazard. Mater. 94 (3) 239–252.

Zhang Q., Li C., Li T., (2012). Rapid Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under High Photon Flux UV Irradiation: Characteristics and Comparison with Routine Low Photon Flux. Int. J. Photoenergy. 2012: 1–7.

CHAPITRE III : PROCEDE DE TRAITEMENT PAR ADSORPTION ETUDIE

III.1. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux colorées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable et la plus utilisée dans le monde en vue d'élimination des colorants des eaux résiduaires (Madrakian et al., 2012). Les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés pour l'adsorption des colorants des eaux, sont relativement chers et par conséquent peu accessibles à grande échelle (Namasivayam et Kavitha, 2002 ; Mahmoudi et al., 2015). Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, a constitué un important sujet de recherche. Les déchets industriels, domestiques et agricoles font partie de ces matériaux peu coûteux. Parmi ces matériaux, on peut citer : le chitosane, noyaux d'olives, d'abricots, les pelures d'orange, de banane etc. L'application de ces biomatériaux est donc motivée essentiellement par leurs coûts et leurs disponibilités (Rafatullah et al., 2010).

III.2. Définition de l'adsorption

Le terme *adsorption* a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide et une adsorption de gaz ; processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse (Masel, 1996). L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un *adsorbat*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide (Rouquerol et al., 2003). Il existe deux types de processus d'adsorption: l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

III.3. Types d'adsorption

III.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, les forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles. Il n'ya pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules voisines. Ce phénomène est observé essentiellement dans la condensation de molécules gazeuses sur la surface du solide et il est favorisé, en conséquence, à des basses températures. Elle est réversible et peu spécifique (Sun et Meunier, 2003). L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : *«donc la désorption peut être totale »*.

III.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation (Sun et Meunier, 2003). 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 provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique résulte donc d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol: «*la désorption est difficile* ».

L'adsorption physique peut se faire *en monocouche ou en multicouches*, alors que l'adsorption chimique est uniquement *monomoléculaire* car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit par un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. Le **tableau III.1** regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Cinétique	Très rapide	Lente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Processus de désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

Tableau III.1. Comparaison des deux types d'adsorption (Chitour, 2004).

III.4. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

Il existe plusieurs techniques dont les plus utilisées sont le mode discontinu ou batch et le mode continu ou étude en colonne. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode batch est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. C'est une méthode qui consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiés. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec l'adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la solution initiale et du surnageant par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Ceci permet d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur les performances de l'adsorbant utilisé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Elle permet aussi de modéliser la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption.

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, de l'efficacité d'élimination des polluants et du taux de désorption. La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination permettent de dimensionner

l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et le polluant. La capacité d'adsorption notée q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (min) par un matériau. Elle est définie par la formule suivante:

$$q_{\rm e} = \frac{(C_{\rm i} - C_{\rm e}) * V}{m} \tag{III.1}$$

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée TR (%) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$TR(\%) = \frac{(C_{\rm i} - C_{\rm e})}{C_{\rm i}} * 100$$
(III. 2)

Où, C_i et C_e sont les concentrations initiales et à l'équilibre de la solution d'adsorbat (mg/L), respectivement, V est le volume de la solution d'adsorbat (L), et m la masse de l'adsorbant (g).

La régénération d'un adsorbat est une propriété importante pour les adsorbants. La régénération à un double objectif ; la restauration de la capacité d'adsorption d'adsorbants épuisés et la récupération des polluants présents dans la solution aqueuse (si nécessaire) (Dardouri et Sghaier, 2016). La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. Le taux de désorption noté r% est définit par la formule suivante:

$$r (\%) = \frac{\text{Quantité de polluant désorbé}}{\text{Quantité de polluant adsorbé}} * 100$$
(III. 3)
$$r (\%) = \frac{C_{\text{des}}}{(C_i - C_e)} * 100$$
(III. 4)

Où C_{des} (mg/L) est la concentration de polluants résiduels ou désorbées dans le milieu aqueux, C_{ads} est la concentration à l'équilibre de polluant adsorbé sur l'adsorbant, dont C_i et C_e sont les concentrations initiales et à l'équilibre de la solution d'adsorbat (mg/L), respectivement.

III.5. Description du mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

- Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Cette diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

- Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la **figure III.1**.



Figure III.1. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.

III.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants: La structure et la nature d'adsorbant et d'adsorbat, le pH, la température.

- Structure des adsorbants : La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organiques et inorganiques présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté. Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leurs particules fines, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confère une importante capacité d'adsorption (Vimonses et al., 2009). Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importantes (Sun et al., 2013). Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité (Namasivayam et Kavitha, 2002 ; Mahmoudi et al., 2015).

- Influence de l'adsorbat : Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide ou adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces, génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption, surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

- Influence du pH : Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH acide favorise l'adsorption des colorants anioniques (Foroughi-Dahr et al., 2015) alors que le milieu alcalin favorise celle des colorants cationiques (Hameed et al., 2009), en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant.

- Influence de la température : L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption (Senthil Kumar et al., 2010) alors que son abaissement favorise le processus de physisorption (Vimonses et al., 2009).

III.7. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales de l'adsorbant. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'analyse peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption en cinq types très distincts (Brunauer et al., 1940) ; cette classification est reproduite sur la **figure III.2**:

- L'isotherme d'adsorption du type I: est le type de Langmuir caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

- L'isotherme d'adsorption du type II: est le type appelé sigmoïde. C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) (Brunauer et al., 1938 ; Limousin et al., 2007), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

- L'isotherme d'adsorption du type III: La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité adsorbée croît sans limite. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

- L'isotherme d'adsorption du type IV: a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités. Ce type d'isotherme a été observé dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

- Les isothermes d'adsorption du type V: sont beaucoup plus rares : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III en premier lieu, puis à celles du type IV mais à des valeurs plus élevées de la saturation relative. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



Figure III.2. Classification des isothermes d'adsorption selon B.E.T (Brunauer et al., 1940).

III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse de données expérimentales a été validée par différents modèles comme ceux de Freundlich, Langmuir, Temkin, Sips, etc. Comme ce sont les modèles les plus cités et appliqués, ils sont alors développés dans ce qui suit :
III.8.1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906) est un modèle empirique basé sur l'hypothèse que le processus d'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes de l'adsorbant ayant différentes valeurs d'énergie d'adsorption. La forme non linéaire du modèle isotherme de Freundlich est exprimée comme:

$$q_{\rm e} = K_{\rm F} C_{\rm e}^{1/n_{\rm F}} \tag{III.5}$$

L'équation (III.5) peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire en prenant des logarithmes:

$$\log q_{\rm e} = \log K_{\rm F} + \frac{1}{n_{\rm F}} \log C_{\rm e}$$
 (III. 6)

Où q_e est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration de la solution d'adsorbat à l'équilibre (mg/L), K_F (mg^{1-1/n}L^{1/n} g⁻¹) et n_F sont les constantes isothermes d'adsorption de Freundlich, étant indicatif de l'étendue de l'adsorption et du degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption, respectivement. Les valeurs K_F et $1/n_F$ peuvent être calculées à partir de l'interception et la pente de la courbe linéaire entre log C_e et log q_e .

III.8.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) suppose une adsorption monocouche, et la surface de l'adsorbant est considérée comme étant homogène, ce qui signifie que par l'adsorption des premières molécules de l'adsorbat, l'adsorption est restreinte sur ces sites de l'adsorbant. En outre, l'énergie d'adsorption est considérée comme étant constante. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm max} K_{\rm L} C_{\rm e}}{1 + K_{\rm L} C_{\rm e}} \tag{III.7}$$

L'équation (III.7) peut être linéarisé à l'équation suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e}$$
(III.8)

Où q_{max} est la quantité maximale d'adsorption avec une couverture monocouche complète sur la surface de l'adsorbant (mg/g) et K_{L} est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption (L/mg). Les constantes de Langmuir K_{L} et q_{max} peuvent être déterminées à partir de la courbe linéaire de $1/q_{\text{e}}$ en fonction de $1/C_{\text{e}}$.

III.8.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin (Temkin et Pyzhev, 1940) décrit l'effet indirect de l'interaction adsorbat-adsorbant et suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique comme impliquée dans l'isotherme de Freundlich. La forme non linéaire du modèle d'isotherme de Temkin est exprimée comme suit:

$$q_{\rm e} = \frac{RT}{b} \ln A_{\rm T} C_{\rm e}$$
(III.9)

L'équation (III.9) peut être linéarisé comme:

$$q_{\rm e} = B_{\rm T} \ln A_{\rm T} + B_{\rm T} \ln C_{\rm e} \qquad ({\rm III.\,10})$$

Où $B_{\rm T}$ = RT/*b* est lié à la chaleur d'adsorption, *T* (K) est la température absolue, R implique la constante de gaz universelle (8,314 J/K.mol), *b* (J/mol) est la constante isotherme de Temkin, et $A_{\rm T}$ (L/mg) est la constante de liaison à l'équilibre.

III.8.4. Isotherme de Sips

Cette isotherme est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Le modèle Sips (Sips, 1948) a été utilisé sous la forme non linéaire suivante:

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm max} K_{\rm S} C_{\rm e}^{1/n_{\rm s}}}{1 + K_{\rm S} C_{\rm e}^{1/n_{\rm s}}}$$
(III. 11)

L'équation (III.11) peut être linéarisé à l'équation suivante:

$$\log(\frac{q_e}{q_{max} - q_e}) = \frac{1}{n_s} \log C_e + \log K_s$$
(III. 12)

Où $K_{\rm S}$ est la constante Sips liée à la constante d'affinité (mg/L)^{-1/n} et $q_{\rm max}$ est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

III.9. Modèles cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués pour interpréter les données expérimentales et déterminer par conséquent le mécanisme de contrôle de l'adsorption de polluant en solution aqueuse. Dans cette étude, des équations de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particule et d'Elovich sont utilisées.

III.9.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou l'équation de cinétique de Lagergren (Lagergren, 1898) est largement utilisée pour l'adsorption d'un adsorbat à partir d'une solution aqueuse. Cette cinétique est basée sur l'hypothèse que le taux de changement de l'adsorption des solutés avec le temps est directement proportionnel à la différence de saturation de concentration et à la quantité d'adsorption du solide avec le temps. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = k_1 \left(q_{\mathrm{e}} - q_{\mathrm{t}} \right) \tag{III. 13}$$

Lorsque $q_t = 0$ à t = 0, l'intégration de l'équation (III.13) donne la forme linéaire suivante:

$$\log(q_{\rm e} - q_{\rm t}) = \log q_{e} - \frac{k_{\rm 1} t}{2,303}$$
(III. 14)

Où q_e est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre, q_t est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'instant t, k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹), et t est le temps de contact (min). La constante de vitesse d'adsorption (k_1) a été calculée à partir de la courbe de log (q_e - q_t) par rapport à t.

III.9.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

Dans le modèle du pseudo-deuxième ordre, le taux d'occupation des sites d'adsorption est proportionnel au carré du nombre de sites inoccupés, comparé à ceux occupés, et proportionnel à la fraction du soluté adsorbé. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Ho et McKay (Ho and McKay, 1999) présentent la cinétique du pseudo-deuxième ordre comme:

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = k_2 \ (q_{\mathrm{e}} - q_{\mathrm{t}})^2 \tag{III.15}$$

Intégration de l'équation (III.15) et notant que $q_t = 0$ à t = 0, l'équation obtenue peut être réorganisée en une forme linéaire:

$$\frac{t}{q_{\rm t}} = \frac{1}{k_2 q_{\rm e}^2} + \frac{t}{q_{\rm e}}$$
(III. 16)

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

Le taux d'adsorption initial, h (mg/g.min) à t $\rightarrow 0$ est défini comme:

$$h = k_2 q_e^2 \qquad (III.17)$$

Les *h*, q_e et k_2 peuvent être obtenus par tracé linéaire de t/q_t par rapport à *t*.

III.9.3. Modèle de la diffusion intra-particule

Les modèles cinétiques décrivent le processus au cours de l'adsorption mais n'ont aucune information sur la définition du mécanisme de la diffusion. Par conséquent, le modèle de diffusion intra-particule décrit par Weber et Morris (Weber et Morris, 1963) est mis en pratique pour étudier le mécanisme intra-particule. L'effet de la résistance de la diffusion intra-particule sur l'adsorption peut être déterminé par l'équation suivante:

$q_{\mathrm{t}} = k_{\mathrm{id}} \cdot t^{1/2} + I$

(III. 18)

Où q_t est l'adsorption d'adsorbat au temps t (mg/g), k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g.min^{1/2}) et I est l'interception (mg/g). Pour suivre le modèle de diffusion intra-particule, une courbe de q_t en fonction de $t^{1/2}$ devrait donner une ligne linéaire où la pente est k_{id} et l'interception est I. Les valeurs de I donnent des informations concernant l'épaisseur de la couche limite, c'est-à-dire, plus l'interception est grande, plus l'effet de la couche limite est grand.

La résistance de transfert de masse a deux portions: (a) la résistance de transfert de masse externe, dans lequel existe la diffusion des molécules d'adsorbat à partir du soluté vers la surface externe de l'adsorbant, et (b) la résistance de transfert de masse interne, dans laquelle les molécules d'adsorbat diffusent depuis la surface externe dans les pores d'adsorbant. Par conséquent, la vitesse d'adsorption peut être dominée par la diffusion de film ou la diffusion intra-particule. Si la diffusion intra-particule se produit, alors q_t en fonction de $t^{1/2}$ sera linéaire, et si la diffusion intra-particule est le seul processus limitant de la vitesse, alors la courbe passerait à travers l'origine (Ho and McKay, 1998).

Si la courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes d'adsorption qui sont :

- La première est légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée).

- La deuxième est linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticule (adsorption graduelle).

- La troisième forme un palier qui correspond à l'équilibre.

III.9.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich a été développée d'abord pour décrire la cinétique des chimisorptions de gaz sur les solides (Low, 1960; Chien et Clayton, 1980). La forme non-linéaire du modèle d'Elovich est présentée par l'équation suivante:

$$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = \alpha \mathrm{e}^{-\beta q_{\mathrm{t}}} \tag{III. 19}$$

L'intégration de l'équation (III.19) donne la forme linéaire suivante:

$$q_{t} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$
(III.20)

 α : le taux d'adsorption initiale (mg/g.min).

 β : le constante de désorption (g/mg), constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de l'adsorption (chimisorption).

Les constantes α et β ont été obtenues à partir de la pente et l'interception de la courbe linéaire de q_t en fonction de ln *t*. Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention. Néanmoins, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

III.10. Etude thermodynamique

III.10.1. Caractérisation thermique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° . Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG° , qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG° soit négatif.

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

 ΔG° : la variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

 ΔH° : la variation d'enthalpie standard (kJ/mol).

 ΔS° : la variation d'entropie standard (kJ/mol.K).

En générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^{\circ} < 0$) ou endothermique ($\Delta H^{\circ} > 0$) (Mechaels, 1952). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, cependant, la chimisorption est supérieure à 80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (**III.21**).

L'énergie libre de Gibbs d'adsorption ΔG° en utilisant la constante d'équilibre (K_c) est calculée à partir de l'équation suivante (III.22):

$$\Delta G^{\circ} = -\mathbf{R}T \, \mathbf{Ln}K_{\mathsf{C}} \tag{III. 22}$$

L'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS° , d'adsorption peuvent être estimées à partir de l'équation de Van't Hoff (III.23):

$$LnK_{\rm C} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$
(III.23)

La valeur *K*_c est calculée à partir de l'équation (III.24):

$$K_{\rm C} = \frac{C_{\rm Ads}}{C_{\rm Res}} \tag{III. 24}$$

Où K_c est constante d'équilibre d'adsorption (la constante de distribution de sorption), C_{Ads} est la concentration à l'équilibre des ions du substrat sur l'adsorbant (mg/L) et C_{Res} est la concentration résiduelle à l'équilibre des ions du substrat dans la solution (mg/L). *T* est la température de la solution (K) et R est la constante de gaz (8,314 J/mol.K). La valeur de ΔH° ou ΔS° a été calculée à partir de la pente et de l'intersection de la courbe de ln K_c en fonction de 1/*T*. La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure de désordre.

III.10.2. L'énergie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius:

$$\operatorname{Ln} r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$
(III.25)

Où *r* est le taux initial d'élimination du substrat (mg/L.min), A est un facteur de fréquence (mg/L.min), E_a est l'énergie d'activation (kJ/mol), R est la constante de gaz (0,008314 kJ/mol.K) et *T* est la température absolue (K). E_a est calculée à partir de la courbe de ln*r* en fonction de 1/R*T*.

III.11. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (Humphrey et Keller, 2001). Au sens strict, *«Tout solide est un adsorbant potentiel»* (Edeline, 1992). Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g (Krou, 2010). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) (Sun et Meunier, 2003). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les

charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière (Petit, 2007).

III.11.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés (Ahmad et Kumar, 2010; Hameed et al., 2007). Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux mésopores (2 à 50 nm) et aux macropores (> 50 nm).

Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface (Sun et Meunier, 2003). En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc.

Du fait de leur distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes. Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs avec une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques, en utilisant par exemple un post-traitement des charbons actifs par le craquage ou la polymérisation de certaines espèces comme le benzène ou l'acétylène sur la surface. Les charbons actifs ainsi obtenus sont appelés

tamis moléculaires carbonés. C'est ce type de charbons actifs qui est utilisé pour la production de N_2 à partir de l'air avec un procédé de séparation basé sur des sélectivités cinétiques. Les tailles effectives des micropores dans les tamis moléculaires carbonés peuvent varier entre 0,3 et 0,8 nm (Sun et Meunier, 2003).

III.11.2. Zéolites

Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO₄ et AlO₄. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille (Sun et Meunier, 2003). De nombreuses structures différentes de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires (qui sont composées des tétraèdres de SiO₄ et AlO₄) et selon le rapport Si/Al. Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na⁺), le potassium (K⁺), le calcium (Ca²⁺), le lithium (Li⁺), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption (Saval et al., 2012; Meshko et al., 2001). Le rapport Si/Al dans les zéolites est toujours supérieur ou égal à 1, mais n'a pas de limite supérieure. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures (Sun et Meunier, 2003). La silicalite est une zéolite particulière, constituée presque entièrement de silice. Cette zéolite a des comportements similaires à ceux des charbons actifs, mais résiste mieux à l'humidité et est plus stable thermiquement.

III.11.3. Gels de silice

Les gels de silice $(SiO_2 \cdot nH_2O)$ peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm (Sun et Meunier, 2003). La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les

molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc.

III.11.4. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Sun et Meunier, 2003).

III.11.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux (Sun et Meunier, 2003).

Les principales propriétés physiques des ces adsorbant sont données dans le **tableau III.2**. **Tableau III.2**. Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Trifi, 2012).

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne (cm ³ /g)	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

III.11.6. Matériaux adsorbants ligno-cellulosiques

Les matériaux ligno-cellulosiques sont des matériaux d'origine végétale, comprenant des déchets forestiers, agricoles et agro-industriels qui sont des sources d'énergie abondantes, renouvelables et peu coûteuses. Ces déchets comprennent une variété de matériaux tels que: la sciure de bois, peuplier d'arbres, canne à sucre, bagasse, déchets de papier, pailles, etc (Bhattacharyya et Sharma, 2005; Foroughi-Dahr et al., 2015). Les compositions de ces matériaux varient, comme le montre la **figure III.3**. La composante majeure est la cellulose (35-50%), suivi par l'hémicellulose (20-35%) et la lignine (10-25%) (Saha, 2003).



Figure III.3. Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski et al., 2010).

III.11.6.1. Structure et morphologie des fibres ligno-cellulosiques

Une fibre présente les parties suivantes (vue en coupe **figure III.4**):

- la lamelle mitoyenne **M** d'épaisseur de 0,5 à 2 μ m en périphérie qui est commune aux cellules voisines. Elle est composée principalement de lignine (70%) associée à d'autres composés organiques tels les hémicelluloses, la pectine, la cellulose. La lamelle mitoyenne soude les fibres les unes aux autres et leur confère une grande rigidité grâce à la présence de la lignine.

- La paroi primaire **P**, très mince $(0,03 \text{ à } 0,1 \text{ }\mu\text{m})$ est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne. Elle est constituée d'une structure fibrillaire enrobée dans un mélange de lignine, de pectines et d'hémicelluloses.

- La paroi secondaire, principale partie de la fibre qui comprend trois parties distinctes :

•La paroi externe S1 mince $(0,1 a 0,2 \mu m)$ dans laquelle les fibrilles sont enroulées en hélices parallèles, de sens opposés (une couche dans un sens, l'autre couche croisée).

•La paroi centrale **S2**, de beaucoup la plus épaisse (0,5 à 8 μ m). Les fibrilles sont disposées en hélices parallèles, la rigidité de la fibre dépend de l'épaisseur de cette paroi.

•La paroi interne S3 (appelée paroi tertiaire) ; mince (0,04 à 0,1 μ m), voisine du lumen W. Entre les fibres, il existe des espaces qui sont partiellement composés de lignine et d'hémicelluloses.



Figure III.4. Structure des fibres de bois en observations multi-échelles (Harrington, 1998). III.11.6.2. Composition chimique des fibres ligno-cellulosiques

Les constituants majoritaires des fibres ligno-cellulosiques déshydratées sont: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles (Rowell et al., 1995). La composition chimique des fibres dépend de leur origine mais d'une façon générale la cellulose est toujours majoritaire avec des pourcentages en poids pouvant aller de 22% pour les fibres provenant du sabai, jusqu'à 85% pour les linters de coton (**tableau III.3**). Les concentrations en lignine varient de 7 à 24% en poids et celles des hémicelluloses de 12 à 27% en poids. Ces composés sont des hétéropolymères qui présentent une grande variabilité

en composition chimiques selon leur origine. Les composés inorganiques, caractérisés par leur teneur en cendres, varient aussi en fonction de la nature de la fibre. Ainsi, cette teneur est de 1% en poids pour les fibres ligno-cellulosiques de bois et de l'ordre de 14% pour les fibres issues du riz.

Tableau III.3. (Composition chimique	e de quelques fibres	naturelles (Reyne	e, 1990; Gandi	ni et
Belgacem, 2002	2).				

Type de fibres	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Autres (%)
Fibres de pailles Riz Blé	28 – 36 29 – 35	- 27	12 - 16 16 - 21	- 11 - 23
Fibres de cannes à Sucre Bambou	32 - 44 26 - 43	22 15	19 - 24 21 - 31	26 – 8 9 – 35
Fibres d'herbes Alfa (Esparto) Sabai	33 – 38 22	-	17 – 19 23,9	-
Fibres périlibériennes Lin Kénaf Jute	43 - 47 31 - 39 45 - 53	16 19 15	21 - 23 15 - 19 21 - 26	13 - 20 23 - 35 5 - 11
Fibres de feuilles Abaca (Manila) Sisal (agave)	60,8 43 - 56	20 12	8,8 7 – 9	10 23 - 38
Fibres de graines Linters de coton	80 - 85	_	-	_

🖶 La cellulose

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la paroi des fibres et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature puisqu'on estime sa production mondiale à environ 1,3.10¹⁰ tonnes

par an (Pigman, 1970; Bikales et Segal, 1971). A l'échelle d'un arbre cela correspond à la formation de 10 g de cellulose par jour. La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β (1-4) (figure III.5).



Figure III.5. Structure d'une chaine de cellulose (Gandini et Belgacem, 2002).

🖕 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux caractérisés par des masses molaires beaucoup plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de comptabilisant à l'interface entre ces deux éléments (Gandini et Belgacem, 2002).

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution à 10 g de soude est nécessaire pour extraire les hémicelluloses qui reprécipitent lors de la neutralisation du milieu. On distingue deux catégories d'hémicelluloses : A et B. La première catégorie regroupe les hémicelluloses pratiquement linéaires, de masses molaires élevées et avec peu ou pas de groupements carboxyliques. Les hémicelluloses de la catégorie B, caractérisées par des structures ramifiées, de plus faible masse molaire et avec une teneur plus forte en fonctions carboxyliques, restent en solution lors de la neutralisation. On distingue une grande variété d'hémicelluloses parmi lesquelles on citera les xylanes, les glucomannanes, les galactoglucomannanes, etc. Sur la **figure III.6** les structures (1) et (2) donnent quelques exemples typiques de fragments de xylanes alors que la structure (3) représente un exemple de galactomannanes.



Figure III.6. Structures des hémicelluloses: (1) et (2) exemples de fragments xylanes,(3) exemple de galactomannanes (Gandini et Belgacem, 2002).

Bendahou et al., (2007) ont procédé par extraction des hémicelluloses par voie alcaline, à partir des folioles du palmier dattier (*dactylifera L Phoenix*). L'analyse par RMN prouve que celles-ci appartiennent à la famille des xylanes. Les fractions hydrosolubles extraites des folioles sont des arabinoglucuronoxylanes qui sont monosubstituées avec de l'arabinose tandis que la fraction insoluble dans l'eau est constituée de 4-O-methyl-glucuronoxylanes. Les chaînes sont constituées par les D-xylopyrannose présentant des substitutions par l'acide 4-o-méthyl- α - glucopyranosyluronique et l' α -L-arabinofuranose (**figure III.7**).





🖶 La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. La structure de base (**figure III.8**) est du phénolpropane, elle possède une partie variable associée à la présence de substituant méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toutes les lignines est la présence de fonctions OH aliphatiques mais là aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine de polymère.

Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée au polysaccharide par des liaisons covalentes qui améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette compatibilisation est assurée par l'hémicellulose (Gandini et Belgacem, 2002). Ces polymères aromatiques apparaissent dans les tissus secondaires des plantes supérieures. Ils forment un réseau tridimensionnel qui confère à la paroi son imperméabilité et sa résistance aux attaques microbiennes. Les lignines possèdent une fonction protectrice vis-à-vis des polysaccharides contre la dégradation biologique et atmosphérique et en termes de résistance à l'humidité (Sarkanen, 1971). La structure de la lignine peut être représentée par l'exemple générique présenté dans la **figure III.8** ci-dessous:



Figure III.8. Exemple générique de la macromolécule lignine (Gandini et Belgacem, 2002).

III.12. Récentes études sur l'adsorption du Bleu de Méthylène et Rouge Congo en milieu aqueux sur biomatériaux et noyaux de dattes étudiés

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux (Deng et al., 2011 ; Dawood et Sen, 2012). Les **tableaux III.4** et **III.5** représentent quelques applications de ces biomatériaux dans le domaine d'adsorption du Bleu de Méthylène et du Rouge Congo, respectivement. Dans toutes les études compilées, il a été observé que les isothermes d'équilibre et les études cinétiques étaient toutes déterminées comme expérimentées. Différents modèles d'isothermes d'adsorption allant de langmuir, freundlich, BET, Temkin et Redlich-peterson ont été utilisés pour analyser la conformité des modèles avec l'expérimental. En outre, sur la base des connaissances acquises jusqu'à présent, le processus d'étude sur la biosorption devrait être

élargi à la lumière de la régénération des bioadsorbants et de la récupération ; modélisation directionnelle et élimination des déchets afin d'atteindre un rendement élevé. De plus, on observe également que la plupart des études ont été rapportées en batch, et en tant que tel, cela fournira une place pour la conception de systèmes à flux continu avec des applications industrielles viables, qui peuvent être plus économiques et efficaces au niveau commercial.

Tableau III.4. Adsorption de Bleu de Méthylène sur les matériaux ligno-cellulosiques.

 Q_{max} (mg/g): Quantité d'adsorption maximale, T (°C): Température, C₀ (mg/L): Concentration initiale, T (min): Temps de contact à l'équilibre, CA (g/L): Concentration d'adsorbant, L: Langmuir, F: Freundlich, T: Temkin, S: Sips, R-P: Redlich–Peterson, D-R : Dubinin–Radushkevich, K₁: pseudo-premier ordre, K₂: pseudo-second ordre.

Biosorbant	Q _{max} (mg/g)	рН	T (°C)	Co (mg/L)	T (min)	CA (g/L)	Meilleur modèle ajusté	Référence
Coquilles de blé	21,50	6,5	50	200	60	5,0	L, K2	Bulut et Ayd, 2006
Poudre de feuilles de Neem	8,76	5-8	30	40	300	2,0	F, K1	Bhattacharyya et Sharma, 2005
	352,6	7	87	200	60	1,0	F, K2	Patel et Vashi, 2013
Enveloppes de riz	40,58	8	32	10-125	40	1,2	L, K2	Vadivelan et Kumar, 2005
Déchets de fruits de la passion jaune	44,70	7-10	25	5-600	2880	10,0	S, K1	Pavan et al., 2008
Poudre de feuilles	295	7,5	30	517	120	2,0	L, K2	Ponnusami et al., 2008
Déchets de tige de banane	243,90	4-12	30	50-500	330	1,0	L, K2	Hameed et al., 2008
Écorce de pomélo	390,60	8	30	300	30	2,0	L, K1	Hu et al., 2009
Déchets de thé	85,16	8	27	10-50	300	1,5	L, K2	Uddin et al., 2009
Déchets de tige d'ananas	119,05	9	30	25-300	330	1,5	L, K2	Hameed et al., 2009
Déchets de palmier	39,47	6,3	70	70-700	240	10,0	L, K2	Belala et al., 2011
Tiges de coton	147,06	7	35	825	120	4,0	L, K2	Deng et al., 2011
Fibre de noyau de palmier	95,4	7,2	55	20-160	60	2,0	F, K2	El-Sayed, 2011
Coquille de noix de coco	166,45	11	30	100-200	30	1,2	L, K2	AL-Aoh et al., 2014

Tableau III.5. Adsorption de Rouge Congo sur les matériaux ligno-cellulosiques.

 Q_{max} (mg/g): Quantité d'adsorption maximale, T (°C): Température, C₀ (mg/L): Concentration initiale, T (min): Temps de contact à l'équilibre, CA (g/L): Concentration d'adsorbant, L: Langmuir, F: Freundlich, T: Temkin, S: Sips, R-P: Redlich–Peterson, D-R : Dubinin–Radushkevich, K₁: pseudo-premier ordre, K₂: pseudo-second ordre.

Biosorbant	Q _{max} (mg/g)	рН	Т (°С)	Co (mg/L)	T (min)	CA (g/L)	Meilleur modèle ajusté	Référence
Graines de Jujuba indien	34,64	6,95	30	100	150	2,0	L, K ₂	Somasekhara Reddy et al., 2012
Enveloppes de grains du Bengal Gram	20,05	7,29	30	100	150	4,0	L, K2	Somasekhara Reddy et al., 2017
La bagasse de la canne à sucre	09,80	7,0	30	100	120	10,0	F, K2	Zhang et al., 2011
Déchets de thé	06,45	10,0	30	100	150	14,0	L, K2	Foroughi-Dahr et al., 2015
Coquille de noix de cajou	04,26	2,0	30	100	90	20,0	R-P, K2	Senthil Kumar et al., 2010
Poudre de cône de pin brute	23,86	7,45	30	50	100	0,4	F, K2	Dawood et Sen, 2012
Poudre de bâton de jute	35,70	6,0	30	50	60	10,0	L, K2	Panda et al., 2009
Racine de quenouille	38,79	7,0	20	50	360	5,0	L, K2	Hu et al., 2010
Bois d'eucalyptus	6,15	7	30	30	240	4,0	R-P, K2	Mane et Vijay Babu, 2013
Son de blé	22,73	8	25	80	90	5,0	L, K2	Wang et Chen, 2009
Son de riz	14,63	8	25	80	400	5,0	L, K2	Wang et Chen, 2009
Déchets d'écorce d'orange	22,4	5	25	60	90	5,0	L, K1	Namasivayam et al., 1996
Gâteau de palme Macauba	32,00	6,5	25	25	420	5,0	S, K2	Vieira et al., 2012
Gâteau de Tucumã	32,37	6,5	25	25	420	5,0	D-R, S et K2, Elovich	Magriotis et al., 2014

III.13. Conclusion

Dans cette partie on s'est intéressé à l'énumération des principales caractéristiques de l'adsorption et plus précisément à la description des processus d'adsorption, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isothermes d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés à des fins de compatibilité avec les données expérimentales. Des modèles cinétiques et des calculs thermodynamiques ont été développés aussi. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus : les charbons actifs. Durant ces dernières années, les travaux se sont orientés dans la direction de la recherche de supports innovants à faible coût tels que les résidus ou déchets industriels, domestiques ou agricoles. De ce fait, un paragraphe bibliographique a été consacré à cette recherche de biomatériaux innovants tels que les noyaux et les tiges de plantes, les pelures de banane, oranges etc. Au vu de cette recherche bibliographique, il peut être conclu que ces biomatériaux peuvent remplacer les matériaux utilisés classiquement comme le charbon actif ; en raison de leurs efficacités d'adsorption pour les colorants Bleu de Méthylène et Rouge Congo car ils font partie des colorants étudiés.

Références Bibliographiques

Ahmad R., Kumar R., (2010). Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci. 257 (5) 1628–1633.

AL-Aoh H.A., Yahya R., Jamil Maah M., Radzi Bin Abas M., (2014). Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. Desalination Water Treat. 52: 6720–6732.

Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G., (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination 271 (1–3) 80–87.

Bendahou A., Dufresne A., Kaddami H., Habibi Y., (2007). Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L. Carbohydr. Polym. 68 (3) 601–608.

Bhattacharyya K.G., Sharma A., (2005). Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder. Dyes Pigm. 65 (1) 51–59.

Bikales N.M., Segal L., (1971). Cellulose and Cellulose Derivatives. Wiley Interscience, Part V, Vol. 5, 2nd Ed. New York, USA.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60 (2) 309–319.

Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc. 62 (7) 1723–1732.

Bulut Y., Ayd H.A., (2006). Kinetics and thermodynamics study of Methylene Blue adsorption on wheat shells. Desalination 194 (1–3) 259–267.

Chien S.H., Clayton W.R., (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44 (2) 265–268.

Chitour C.E., (2004). Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires, 87–100.

Dardouri S., Sghaier J., (2016). Combined effect of unsaturated soil condition and soil heterogeneity on methylene blue adsorption/desorption and transport in fixed bed column: Experimental and modeling analysis. JKSUS 28 (4) 308–317.

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 Res. 46 (6) 1933–1946.

Deng H., Lu J., Li G., Zhang G., Wang X., (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chem. Eng. J. 172 (1) 326–334.

Edeline R., (1992). L'épuration physico-chimique des eaux : théorie & technologie, 2^{éme} éd, Editions : Liége : CEBEDOC cop, 282 p.

El-Sayed G.O., (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. Desalination 272 (1–3) 225–232.

Foroughi-Dahr M., Abolghasemi H., Esmaili M., Shojamoradi A., Fatoorehchi H., (2015). Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto Tea Waste. Chem. Eng. Commun. 202 (2) 181–193.

Freundlich H.M.F., (1906). Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57: 385–471.

Gandini A., Belgacem M.N., (2002). La chimie des substances renouvelables. L'actualité chimique. November-December 2002, 6–14.

Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes Pigm. 75 (1) 143–149.

Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A., (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 162 (1) 305–311.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., (2008). Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. J. Hazard. Mater. 158 (2–3) 499–506.

Harrington J.J., (1998). MicroFibril Angle in Wood. Ed B.G Butterfield, IAWA/IUFRO.

Ho Y.S., McKay G., (1998). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. Can. J. Chem. Eng. 76 (4) 822–827.

Ho Y.S., McKay G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 34 (5) 451–465.

Hu C., Li J., Zhou Y., Li M., Xue F., Li H., (2009). Enhanced Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Pummelo Peel Pretreated with Sodium Hydroxide. J. Heal. Sci. 55 (4) 619–624.

Hu Z., Chen H., Ji F., Yuan S., (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. J. Hazard. Mater. 173 (1–3) 292–297.

Humphrey J.L., Keller G.E., (2001). Procédés de séparation, Edition : Technique et Ingénierie, Dunod, Chapitre 4, Paris, 374 p.

Krou N.J., (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 208 p.

Lagergren S., (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 24 (4) 1–39.

Langmuir I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40 (9) 1361–1403.

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M., (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement (Review). Appl. Geochem. 22 (2) 249–275.

Low M.J.D., (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. Chem. Rev. 60 (3) 267–312.

Madrakian T., Afkhami A., Ahmadi M., (2012). Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. Spectrochim. Acta, Part A 99: 102–109.

Magriotis Z.M., Vieira S.S., Saczk A.A., Santos N.A.V., Stradiotto N.R., (2014). Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. J. Environ. Chem. Eng. 2 (4) 2199–2210.

Mahmoudi K., Hosni K., Hamdi N., Srasra E., (2015). Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. Korean J. Chem. Eng. 32 (2) 274–283.

Mane V.S., Vijay Babu P.V., (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44 (1) 81–88.

Masel R.I., (1996). Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. A volum in Wiley series in chemical engineering. New York, U.S.A, 818 p.

Mechaels A.S., (1952). Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange, engineering and process development. Ind. Eng. Chem. 44 (8) 1922–1930.

Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodrigues A.E., (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. Water Res. 35 (14) 3357–3366.

Namasivayam C., Kavitha D., (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes Pigm. 54 (1) 47–58.

Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M., Ranganathan K., (1996). Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. Bioresour. Technol. 57 (1) 37–43.

Panda G.C., Das S.K., Guha A.K., (2009). Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. J. Hazard. Mater. 164 (1) 374–379.

Patel H., Vashi R.T., (2013). A comparison study of removal of methylene blue dye by adsorption on Neem leaf powder (NLP) and activated NLP. J. Environ. Eng. Landsc. Manag. 21 (1) 36–41.

Pavan F.A., Lima E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C., (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. J. Hazard. Mater. 150 (3) 703–712.

Petit N., (2007). Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils. Thèse doctorat, Université de Rennes 1, France, 246 p.

Pigman W., (1970). The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry, 2nd Edition, Academic Press. New York, USA, 452 p.

Ponnusami V., Vikram S., Srivastava S.N., (2008). Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 152 (1) 276–86.

Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater. 177 (1–3) 70–80.

Reyne M., (1990). Technologie Des Composites, Traité des nouvelles technologies. Série Matériaux. 3^{ème} éd, Edition : Hermès. V 13, 221 p.

Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Analyses de surface et de matériaux, Techniques de l'ingénieur, 1050 p.

Rowell R.M., Jacobson R., O'dell J.L., (1995). Proceeding of 3rd, Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. International Conference on Wood fiber–plastic Composites. Madison, Wisconsin, USA, 137–140.

Saha B.C., (2003). Hemicellulose bioconversion. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 30 (5) 279–291.

Sarkanen K.V., Ludwig C.H., (1971). Lignins: Occurence and Formation, Structure, Chemical and Macromolecluar Properties, and Utilization. Interscience, New York, USA, 896 p.

Sayal A., Bulasara V.K., Barman S., (2012). A Study on Synthesis of Zeolite and Removal of Amido Black dye by adsorption with Zeolite. Chem. Process Eng. Resarch 2: 54–65.

Senthil Kumar P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S., (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Desalination 261 (1–2) 52–60.

Sips R., (1948). On the structure of a catalyst surface. J. Chem. Phys. 16 (5) 490–495.

Somasekhara Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Varada Reddy A., (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. J. Hazard. Mater. 203–204: 118–127.

Somasekhara Reddy M.C., Nirmala V., Ashwini C., (2017). Bengal Gram Seed Husk as an adsorbent for the removal of dye from aqueous solutions – Batch studies. Arab. J. Chem. 10: S2554–S2566.

Sun L.-M., Meunier F., (2003). Adsorption- Aspects théoriques, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, Techniques de l'ingénieur, 2730 p.

Sun Y., Lin J., Zhan Y., (2013). Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Surfactant-Modified Zeolites with Different Coverage Types: Behavior and Mechanism. Sep. Sci. Technol. 48 (13) 2036–2046.

Temkin M.I., Pyzhev V., (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. Acta Phys. Chim. 12 (1) 327–356.

Trifi I.M., (2012). Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 170 p.

Uddin T., Islam A., Mahmud S., (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. J. Hazard. Mater. 164 (1) 53–60.

Vadivelan V., Kumar K.V., (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. J. Colloid. Interface Sci. 286 (1) 90–100.

Vieira S.S., Magriotis Z.M., Santos N.A.V., Cardoso M.D.G., Saczk A.A., (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. Chem. Eng. J. 183: 152–161.

Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chem. Eng. J. 148 (2–3) 354–364.

Wang X.S., Chen J.P., (2009). Biosorption of Congo red from aqueous solution using wheat bran and rice bran: batch studies. Sep. Sci. Technol. 44 (6) 1452–1466.

Weber W.J., Morris J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (2) 31–60.

Zakzeski J., Bruijnincx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M., (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. Chem. Rev. 110 (6) 3552–3599.

Zhang Z., Moghaddam L., O'Hara I.M., Doherty W.O.S., (2011). Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. Chem. Eng. J. 178: 122–128.

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1. Préparation et caractérisation des noyaux de dattes

Dans le but d'utiliser les noyaux de dattes dans l'adsorption du Rouge Congo et du Bleu de Méthylène de l'eau, il est nécessaire de préparer les échantillons de noyaux de dattes en leurs enlevant les poussières et incrustations superficielles naturelles. Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base du matériau utilisé, c'est pourquoi une caractérisation de ces noyaux de dattes a été organisée de telle sorte à avoir des informations de structure et de texture. La caractérisation a concerné : le pH, la granulométrie, la surface spécifique et les oxydes tapissant le matériau, la microscopie MEB, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (IRTF) etc. Il a été mis en place alors plusieurs techniques d'analyses : volumétrique, spectroscopique et électrochimique qui sont pour la majorité abrégées dans le texte pour des raisons de facilité de lecture et d'objectifs visés et pour d'autres trop connues pour être détaillées.

IV.1.1. Préparation des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes (N.D) (**figure IV.1**) ont été collectés sur les champs agricoles locaux d'Oued-souf en Algérie, une région pleine de palmiers; ils ont été lavés plusieurs fois avec l'eau bidistillée pour enlever toute la poussière. Après cela, le matériau a été séché à 105 °C dans l'étuve pendant 24 h pour évaporer l'humidité. Les N.D secs ont été broyé avec un broyeur de marque (Janke and Kunkel IKA labortechnik) afin d'améliorer sa surface spécifique. Enfin, la poudre obtenue a été utilisée pour les essais d'adsorption à 1 mm de diamètre.



Figure IV.1. Aspect de noyaux de dattes avant et après broyage.

IV.1.2. Techniques de caractérisation des noyaux de dattes

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de leurs paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du matériau. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de N.D, elles sont brièvement décrites cidessous :

4 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer quantitativement la distribution des particules du solide par classes de diamètres. La distribution granulométrique des N.D a été déterminée en utilisant l'analyse granulométrique par tamisage. Cette méthode consiste à faire passer un échantillon représentatif de matériaux à travers des tamis superposés dont les ouvertures vont en décroissant du haut vers le bas (**figure IV.2**). Lorsque les masses retenues sur chaque tamis deviennent constantes, le tamisage est terminé et tous les refus sont pesés. La masse de chaque refus est ensuite comparée à la masse totale de l'échantillon, ce qui permet de calculer les pourcentages de refus cumulatif et de passant (tamisat).

L'étude de la distribution granulométrique nous permet de déterminer trois paramètres caractéristiques importants d'un matériau filtrant (Desjardins, 1990), qui sont :

- ➤ La taille effective $(TE_{X\%})$ (ou le diamètre effective DE) : elle correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer X % de la masse de l'échantillon. Ainsi, si on connaît la taille effective $(TE_{X\%})$, on déduit que (100-X) % (en masse) des grains de l'échantillon ont un diamètre supérieur à TE.
- Le coefficient d'uniformité (CU) : est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60% des particules et celui qui laisse passer 10%. Soit :

$$CU = \frac{TE_{60\%}}{TE_{10\%}}$$
 (IV. 1)

➤ Le coefficient de perméabilité de HAZEN (K) : Calculée par la relation suivante :

$$K = 10^4 \times d_{10}^2$$
 (IV. 2)

Où : d est le diamètre effective à 10% en mm.



Figure IV.2. Dispositif de l'analyse granulométrique par tamisage.

4 Mesure de pH et de conductivité

Le pH est mesuré avec un pH-mètre (Hanna HI 9812-5) dans le filtrat de 5 g de N.D mis en contact avec 50 mL d'eau bidistillée préalablement agitées pendant 16 heures. La conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge ou ions : cation et anion y compris les protons H⁺ et les hydroxyles OH⁻ apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée en utilisant un conductimètre (Extech instrument EC.500) sur le même filtrat que le pH.

🖊 Teneur en matière sèche

Le taux de matière sèche (MS) ou bien le taux d'humidité a été obtenu après passage à l'étuve d'un échantillon de 5 g de N.D pendant au moins 24 h à 105 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant suivi d'un refroidissement au dessiccateur. Le taux d'humidité H (%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(m_{\rm i} - m_{\rm f})}{m_{\rm i}} \times 100$$
 (IV.3)

Avec :

H : taux d'humidité (%).

- *m*_i : la masse initiale du N.D (g).
- *m*_f : la masse du N.D après séchage (g).

📕 Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant au moins 6 h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec. Le taux de cendre est calculé comme suit :

Taux de cendre (%) =
$$\frac{P_{\rm f}}{P_{\rm i}} \times 100$$
 (IV. 4)

 P_i : le poids du creuset avec 1 g de N.D avant calcination (g).

 $P_{\rm f}$: le poids du creuset avec 1 g de N.D après calcination (g).

Heneur en matières azotées totales

La teneur en matières azotées totales (MAT) a été mesurée selon la méthode Kjeldahl qui consiste à une minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur. L'azote organique se transforme en azote ammoniacal qui est déplacé par la soude et reçu dans une solution titrée d'acide borique. La quantité de NH₃ présente est mesurée par dosage à l'acide chlorhydrique.

4 Taux de cellulose brute

Le dosage de la cellulose brute (CB) a été déterminé par la méthode de Weende (AFNOR NF V03-040., 1993) qui se résume en 2 étapes d'hydrolyse acide et une autre alcaline séparées par une filtration et un rinçage à l'eau chaude. Le résidu sec constitue la cellulose brute qui comprend la cellulose vraie, l'hémicellulose et la lignine.

🖶 Taux de lignine de Klason

La détermination du taux de lignine de Klason a été réalisée selon le mode opératoire suivant : 175 mg de l'échantillon de N.D est extrait au soxhlet puis mis dans 1,5 mL d'acide sulfurique à 72% pendant 1 h à 30 °C sous agitation. Ensuite un volume de 42 mL d'eau bidistillée est ajouté aux mélanges puis sont autoclavé pendant 1 h 30 min. Après refroidissement, ces mélanges sont filtrés dans des creusets préalablement séchés et pesés. Le taux de lignine est calculé comme suit :

$$Lignine (\%) = \frac{masse \, du \, résidu}{masse \, de \, la \, prise \, d'essai} \times 100 \qquad (IV. 5)$$

Avec :

Masse du résidu (g) = Masse du creuset avec les N.D – Masse du creuset vide.

Détermination de la teneur en sucres

La séparation et la quantification des sucres neutres et acides uroniques ont été réalisées en utilisant un système Dionex ICS-3000 (version Chromeleon 6,8 Dionex Corporation, Etats-Unis) (figure IV.3) constitué d'une pompe à gradient SP, un échantillonneur automatique AS, un détecteur ED électrochimique avec une électrode de travail en Or, une électrode de référence Ag/AgCl. Une colonne PA20 Carbopac (3 x 150 mm, Dionex) avec une colonne de garde (3 x 50 mm, Dionex) ont été utilisées comme phase stationnaire. La phase mobile est constituée de l'eau, de NaOH 250 mM et CH₃COONa. Ces éluants ont été préparés par dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium 46-48% (Fisher Scientific) et l'acétate de sodium anhydre (Sigma-Aldrich) dans de l'eau ultra pure. Les monosaccharides et les acides uroniques sont séparés respectivement, en utilisant des conditions isocratiques et un gradient d'élution linéaire. Après chaque passage, la colonne est lavée pendant 10 min avec NaOH 250 mM et rééquilibrée pendant 10 min avec les conditions de départ. Les échantillons ont été injectés par le biais d'une boucle complète de 25 µL et les séparations ont été effectuées à 35°C à un débit de 0,4 mL/min. La séquence d'impulsions pour la détection ampérométrique pulsée est composée d'un potentiel de +100 mV (0-200 ms), +100 mV intégration (200-400 ms),-2000 mV (410-420 ms), +600 mV (430 ms), et-100 mV (440 - 500 ms).



Figure IV.3. Système Dionex ICS-3000.

Fonctions de surface

Les fonctions de surfaces des N.D ont été déterminées selon la méthode de Bohem (Boehm, 1966). Cette méthode consiste à doser les oxydes de surface du matériau en utilisant les bases de forces croissantes telles que l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) la soude (NaOH) et l'éthanoate de sodium (NaOC₂H₅). Ces bases de concentration 10^{-1} M sont mises au contact avec l'échantillon pendant 24 h. Les teneurs des groupes acides sont mesurées dans le filtrat comme suit :

- La quantité de NaHCO₃ consommée correspond à la réaction de salification des groupements carboxyliques forts (2-COOH voisins).

- La différence entre la salification Na₂CO₃ et NaHCO₃ correspond à la concentration de la fonction lactone.

- La différence entre la salification de NaOH et Na₂CO₃ correspond à la concentration de la fonction phénol.

 La concentration de la fonction quinone est donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC₂H₅.

- Les fonctions de surface basiques (chroméne et pyrone) ont été dosées comme suit : le matériau est mélangé par agitation avec HCl à 10^{-1} M ; l'excès de l'acide est dosé dans le filtrat par NaOH à 10^{-1} M.

Le pH de point de charge nulle (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} ou pH du point de charge nulle (PCZ), correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface d'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Le pH_{pcz} de N.D a été déterminé par la méthode d'addition solide (Sarma and Mahiuddin, 2014). Une suspension de 0,1 g de N.D dans 45 ml de NaCl à 0,1 M a été équilibrée à 20 °C sur un agitateur magnétique multiposte (VELP Sientifica) pendant 24 h. Le pH initial de la suspension a été ajusté dans l'intervalle de 1 à 12 avec une solution du NaOH à 0,1 M ou du HCl à 0,1 M en utilisant un pH-mètre (Hanna HI 9812-5). Le pH final de la suspension a été mesuré après la mise en équilibre de 24 h. Le PCZ de N.D a été déterminé à partir de la courbe de pH_{final}-pH_{initial} en fonction de pH_{initial} des suspensions de N.D. Le point auquel le pH devient égale à zéro est appelé pH_{pcz} (Ponnusami et al., 2009 ; Ezechi et al., 2015).

Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline et d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914).

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2d_{\rm hkl}\,Sin\theta = n\lambda \tag{IV.6}$$

Avec :

 $d_{\rm hkl}$: Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

 λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

 θ : Angle de diffraction (°).

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands. Le rayonnement incident est engendré par la raie K_{α} du cuivre (λ = 1,54 Å). La **figure IV.4** donne un schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.



Figure IV.4. Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X (Bentahar,

2016).

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra rouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μ m (4000 à 625 cm⁻¹) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:

Les vibrations d'élongation (streetching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting).

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique afin de confirmer la présence de fonctions de surface et d'obtenir des informations sur la structure chimique de N.D, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été enregistrée entre 400 et 4000 cm⁻¹ dans un spectromètre (Shimadzu).

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface. D'après Feng et al., (2010) les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface. Pour cette étude, La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour visualiser la morphologie de N.D en utilisant un microscope CP Philips XL-3. La **figure IV.5** donne une représentation schématique de l'optique en microscopie MEB.



Figure IV.5. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Nouacer, 2015).

4 Mesure de la surface spécifique (BET)

Cette technique est souvent utilisée pour déterminer les propriétés texturales d'un matériau solide, telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores, en se basant sur le phénomène d'adsorption de gaz ou de vapeur à une température donnée pour un certain domaine de pression. Le principe de cette technique consiste à faire adsorber sur une surface de la substance à étudier, un gaz dont on connait la dimension et l'arrangement de ses molécules. Le gaz le plus utilisé dans cette méthode est l'azote N_2 car il ne présente aucune interaction spécifique pendant le processus d'adsorption.

La surface spécifique peut être déterminée à partir de la capacité de recouvrement V_m selon l'équation suivante :

$$S_{\rm BET} = \frac{a.V_{\rm m}.N}{W}$$
(IV.7)

Avec

a : Surface occupée par une molécule d'adsorbât.

- N : Nombre d'Avogadro.
- *W* : Volume occupé par une mole de gaz.
$V_{\rm m}$: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide. Selon la méthode traditionnelle de Brunauer, Emmet et Teller ou BET (Brunauer et al., 1938), cette grandeur peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$$
(IV. 8)

Avec

p : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.

 p_0 : Pression de la saturation à la température d'adsorption.

V: Volume du gaz adsorbé.

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

 $V_{\rm m}$ et *C* peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant $\frac{p}{V(p_0-p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$. Cette équation est valable seulement dans le domaine pour lequel la pression relative $\frac{p}{p_0}$ est inférieure à 0,30.

La surface spécifique d'une poudre de N.D est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et à pression atmosphérique normale. Le procédé de mesure par physisorption implique le refroidissement de la surface de la poudre mesurée, en utilisant de l'azote pour adhérer à la surface (adsorption), puis le réchauffement de la surface (désorption). Pour ce travail, La mesure B.E.T de N.D a été réalisée à l'aide d'un appareillage de type Thermo Quest Sorptomatic 1990. La surface spécifique a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K.

IV.2. Préparation des solutions de colorants étudiés

Les colorants choisis dans cette étude sont le Rouge Congo (Biochem) et le Bleu de Méthylène (Labosi Fisher sientific). Une solution mère de chacun des colorants a été préparée à 1000 mg/L, en dissolvant la quantité requise dans l'eau bidistillée. La solution de colorant expérimentale a été préparée en diluant la solution mère avec un volume approprié d'eau bidistillée. Pour les essais d'influence de pH sur l'adsorption de ces colorants, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique et la soude à 0,1 M.

IV.3. Dosage des colorants

La technique souvent utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution est la spectroscopie UV-visible. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert. La figure cidessous explique d'une manière simple le principe de cette méthode. La lumière monochromatique traverse une cuve contenant une solution absorbante. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.



La loi de Beer Lambert consiste à étudier la relation entre l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière transmise. Vu que l'intensité incidente décroit d'une manière exponentielle, on peut écrire :

$$I = I_0 e^{-KlC}$$

Avec:

I₀: est l'intensité de la lumière incidente ;

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;

1 : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm) ;

C : est la concentration des espèces absorbantes ;

K : est une constante caractéristique de l'échantillon ;

L'équation peut être écrite de la façon suivante :

$$\log (I_0/I) = K l C/2,3 = \epsilon l C$$

 $\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

 $I/I_0 = T$ est la transmission.

 ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Il est exprimé en L/mol.cm. Donc l'équation connue sous le nom de Beer Lambert peut être écrite selon :

$$A = -\log (T) = \varepsilon \, I \, C$$

Dans ce travail la détermination de la concentration des colorants a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible modèle (Jenway 7315) mono faisceaux. Les longueurs d'onde

du maximum d'absorption sont à 500 nm et 665 nm pour le Rouge Congo et le Bleu de Méthylène, respectivement. Une courbe d'étalonnage à été établie avant chaque série d'analyse. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

IV.4. Procédure expérimentale d'adsorption en batch sur les noyaux de dattes

Dans la présente étude, les expériences d'adsorption ont été réalisées en batch, pour une dose de N.D optimisée à 1 g/L qui a été mélangée avec 50 mL de solution de colorant de concentration désirée dans des béchers de 100 mL. L'effet de différents paramètres intervenants sur l'efficacité de l'élimination de colorant, a été étudié en faisant varier le pH (1 à 12), la concentration initiale en colorant (10 à 150 mg/L), la température (20 à 40 °C) et la force ionique avec les électrolytes NaCl et CaCl₂ à concentration entre 0,05 et 0,5 M. Le maintien de la température a nécessité un bain marie (memmert WNB 7-45). L'agitation du mélange est effectuée pendant un temps de contact de 120 min à une agitation constante de 200 tr/min. Après l'équilibre d'adsorption, le mélange est filtré et la concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre d'absorption UV/Visible. La capacité d'adsorption de N.D (q_e) et le pourcentage de réduction du colorant (TR%) ont été calculés selon les équations (**III.1**) et (**III.2**), respectivement.

IV.5. Etude de désorption et de régénération

A des fins économiques pour régénération cyclique (adsorption/désorption), des expériences sur les N.D ont été établies. Pour cela, une quantité suffisante de N.D a été saturée par le colorant considéré à raison de 100 mg/L à pH libre. Après saturation, la masse de N.D recueillie par filtration, a été séchée dans un four (Memmert) pendant 5 h à 105 °C. Ensuite, 0,05 g de N.D saturée au colorant est éluée à raison de 50 ml par les éluants suivants : l'eau bidistillée, HCl, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, NaCl à 0,1 M successivement et les solvants organiques: éthanol et acétone à différentes concentrations. Les expériences de désorption ont été effectuées à une vitesse d'agitation de 200 tr/min et une température de 20 °C pendant 120 min de temps de contact. Le meilleur éluant sera choisi en conséquence pour la réutilisation des N.D.

Références bibliographiques

AFNOR NF V03-040., (1993). Produits agricoles et alimentaires - Détermination de la cellulose brute - Méthode générale. Editeur: AFNOR, France, 12 p.

Bentahar Y., (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi de Tétouan, Maroc, 168 p.

Boehm H.P., (1966). Chemical identification of surface groups, Advances in catalysis, D.D.Eley, H.Pines and P.B.Weisz, Eds. Academic press, New.York, 16 p.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60 (2) 309–319.

Desjardins R., (1990). Le traitement des eaux. 2^{éme} édition revue et améliorée. Presses polytechnique de Montréal, 1^{ère} Trimestre, 304 p.

Ezechi E.H., Kutty S.R.M., Malakahmad A., Isa M.H., (2015). Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Process Saf. Environ. Prot. 98: 16–32.

Feng N.-C., Guo X.-Y., Liang S., (2010). Enhanced Cu (II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (1) 146–152.

Nouacer S., (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar de Annaba, Algérie, 103 p.

Ponnusami V., Gunasekar V., Srivastava S., (2009). Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: multivariate regression analysis. J. Hazard. Mater. 169 (1–3) 119–127.

Sarma J., Mahiuddin S., (2014). Specific ion effect on the point of zero charge of α -alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α -alumina surface. Colloids Surf., A 457: 419–424.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés comme suit : tout d'abord une caractérisation nécessaire des N.D à savoir la surface spécifique BET, les groupes fonctionnels de surface, MEB, IR, DRX, etc. Les résultats vont permettre de mieux appréhender l'adsorption des colorants étudiés sur les N.D. Dans ce contexte, deux séries d'adsorption sont réalisées, l'adsorption du RC et BM sur les N.D. Les effets de la concentration initiale en colorant, du temps de contact, du pH de la solution, de la température et de la force ionique ont été étudiés pour l'optimisation du processus d'adsorption des colorants en solution aqueuse. Les résultats de capacités d'adsorption des colorants sont discutés et comparés à d'autres matériaux. La modélisation et la justification des résultats sont réalisées à partir des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips. L'étude cinétique de l'adsorption a été analysée en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, diffusion intra-particule et d'Elovich. L'aspect thermodynamique de l'adsorption est observé et discuté. Enfin, des études de désorption et de régénération ont été menées pour justifier la possibilité de réutiliser ce biomatériau.

V.2. Caractérisation des noyaux de dattes

La caractérisation du bioadsorbant brut est un facteur très important. Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des N.D étaient nécessaires pour mieux appréhender le mécanisme d'adsorption et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau ligno-cellulosique sont représentés dans le tableau V.1. Comme on peut constater sur ce tableau que les N.D ont une teneur élevée en cellulose et lignine: 18,32 % et 23,30 % respectivement. On peut remarquer aussi que les éléments de carbone et d'oxygène représentent une partie importante de ce biomatériau avec des rapports de masse de 42.31 % et 46.36 % respectivement, suivi de l'hydrogène avec un rapport de 6.73 %. D'autre part, seulement 0,98 % d'azote a été détecté dans le biomatériau. Ceci est cohérent avec le fait que les constituants importants de N.D sont la cellulose et la lignine. Une observation similaire a été trouvée par Shen et al., (2012) dans les fibres de noix de coco. Les paramètres de texture montrent une surface spécifique BET de 1,2 m²/g et un volume poreux total de 0,02 cm³/g. L'analyse des groupes fonctionnels de surface, indique la prédominance des fonctions acides sur la surface de N.D, tels que les groupes fonctionnels carbonyle, phénol et carboxyliques. Le titrage de l'acidité totale donne 3,304 még/g. Comme le montre la figure V.1, le pH_{pcz} au point de charge zéro de N.D a été obtenu à pH 5,10. Par conséquent, en dessous de ce pH, la charge de surface de l'adsorbant est positive; au-dessus de pH 5,10, l'adsorbant présentait une charge négative. Un résultat similaire est rapporté par Ezechi et al., (2015) sur une poudre de feuilles (*Ageratum conyzoides*). La valeur de pH_{pcz} est en accord avec le pH libre et l'acidité totale du biomatériau (**tableau V.1**). La courbe granulométrique de la poudre de N.D représenté dans la **figure V.2**, permet à partir des équations (**IV.1**) et (**IV.2**), de déterminer les coefficients d'uniformité (*CU*) et de perméabilité (*K*) qui sont respectivement de 6 et 100. Ces valeurs obtenus montrent que le support étudié est de granulométrie variée car *CU*>2 et perméable puisqu'il n'appartient pas à l'intervalle de HAZEN 0,1<*K*<0,5, ce qui donne au ce support l'aptitude de l'adsorption ou la filtration de polluants.

Tableau V.1. Caractéristiques des N.D.

Paramètres et valeurs												
Physicochimiques												
pН	pH _{pc}	z Te	Teneur en humidité		Tene	Teneur en cendres		Conductivité				
6,11	5,10		5 %			1,78 %		1079 µS/cm				
Propriétés de texture												
Surface spécifique BETVolume poreux $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$												
Analyse élémentaire (%)												
C 42,31	Н 6,73	N 0,98	S 0,25	Ca 0,16	Si 1,20	Mg 0,25	Al 0,05	Р 0,38	O 46,36	Fe 0,57	Na 0,17	K 0,59
Teneur en cellulose-lignine (%)CelluloseLignine18,3223,30												
Fonctions de surface acides (méq/g)												
Carboxylique		Р	Phénol Lactone		quinon	e	Total					
0,135		1	,437	1,5	88	0,144		3,304				



Figure V.1. Point de charge nulle des N.D.



Figure V.2. Courbe granulométrique des N.D.

Le spectre Infra-Rouge de N.D est représenté sur la **figure V.3**. Le pic large observé à 3340 cm⁻¹ est dû à la présence de groupes hydroxyles (O–H stretch) dans l'alcool ou le phénol sur la surface. Les pics nets d'intensité moyenne observés à 2920 cm⁻¹ et 2840 cm⁻¹ indiquent la présence de (O=C–H) d'un aldéhyde. La bande due à la présence de groupes (C=C) peut être observée à 2360 cm⁻¹. La bande à 1760 cm⁻¹ est attribuée à la (C=O) d'un ester. Les vibrations oléfiniques (C=C) provoquent l'émergence de la bande à environ 1680 cm⁻¹, tandis que les vibrations squelettiques (C=C) dans les anneaux aromatiques provoquent une autre bande à 1520 cm⁻¹. La bande à 1450 cm⁻¹ due de la présence de carbone tétragonale (C_{tétr}–H). La bande relativement intense à 1000 cm⁻¹ peut être assignée aux groupes d'alcools (R–OH). La

flexion hors plan dans les vibrations du dérivé du benzène provoque la bande à 880 cm⁻¹. Un spectre d'infra-rouge similaire a été trouvé par Mahmoudi et al., (2015) sur des noyaux de dattes tunisiennes. A partir de la micrographie MEB des N.D (**figure V.4**) on peut observer des structures poreuses irrégulières. Comme indiqué dans les diagrammes de diffraction des rayons X de N.D (**figure V.5**), le matériau brut est constitué d'un matériau amorphe, il produit généralement un signal d'intensité négligeable par rapport à celle d'un métal ou d'une autre substance cristalline.



Figure V.3. Spectre IR des N.D.



Figure V.4. Micrographie MEB des N.D.



Figure V.5. Spectre DRX des N.D.

V.3. Résultats des essais d'adsorption du RC sur les N.D V.3.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose d'adsorbant donne une idée sur la dose nécessaire et suffisante en matériau pour l'utiliser efficacement à éliminer un polluant donné à moindre coût (Dawood et Sen, 2012). L'effet de la dose de N.D sur l'adsorption de RC a été étudié en faisant varier la dose de N.D de 0,5 à 60 g/L en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale de RC 100 mg/L, température ambiante 20 °C, temps de contact 120 min et pH libre de solution ~ 6,50). Il a été trouvé à partir de la figure V.6 que le taux d'élimination du RC a augmenté de 15,55 à 92,66 % avec l'augmentation de la dose d'adsorbant de 0,5 à 20 g/L. Au delà de 20 g/L et jusqu'à 60 g/L, l'efficacité reste constante à \sim 95 %. Une augmentation de l'adsorption avec la dose d'adsorbant de 0,5 à 20 g/L peut être attribuée à l'augmentation de la surface et des sites d'adsorption disponibles pour l'adsorbat (Somasekhara Reddy et al., 2012). La faible adsorption à des doses d'adsorbant croissantes est essentiellement due aux sites d'adsorption restant insaturés pendant le processus d'adsorption (Somasekhara Reddy et al., 2012) ou à l'agrégation chevauchante ou partielle des sites de biosorption sur la surface du biosorbant (Xi et al., 2013). Ainsi, pour l'élimination quantitative du RC, une dose maximale de 20 g/L d'adsorbant est suffisante. Cependant une dose de 1 g/L a été adoptée pour la suite des essais, pour rester dans de valeurs de dose d'adsorbant économiquement viables. Des résultats et discussion similaires ont été trouvés par Somasekhara Reddy et al., (2012) et Xi et al., (2013) dans l'élimination du RC par des graines de Jujuba indien et un champignon Aspergillus nidulans, respectivement.



Figure V.6. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption du RC. <u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C ; temps de contact = 2h ; [RC] initiale = 100 mg/L ; pH = 6,50.

V.3.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

Le processus de bioadsorption dépend grandement de la concentration initiale en colorant et du temps de contact. Ils nous permettent de comprendre la cinétique d'adsorption d'un processus. L'expérience a été conduite en gardant constant la concentration du N.D 1 g/L, à température ambiante 20 °C et pH libre \sim 6,50 de la solution de RC. La concentration initiale de RC et le temps de contact ont été variés de 10 à 150 mg/L et de 0 à 120 min, respectivement. Les résultats indiquent que l'adsorption du colorant RC sur les N.D est très rapide pendant les cinq premières minutes puis a continué à augmenter jusqu'à atteindre l'équilibre entre 30-120 min (figure V.7). Pour les expériences suivantes, le temps d'équilibre a été pris à 120 min afin d'être sûr que l'équilibre d'adsorption est atteint. Ce choix de temps de contact après la saturation est préconisé par certains auteurs pour s'assurer que le temps d'équilibre est bien atteint (Lorenc-Grabowska et Gryglewicz, 2007). A l'équilibre, la capacité d'adsorption augmente de 3 à \sim 25 mg/g lorsque la concentration initiale de RC augmente de 10 à 150 mg/L. Un tel comportement est typique de la présence de plusieurs sites d'adsorption disponibles sur la surface du N.D dans la phase initiale de la réaction, qui devient progressivement saturé de RC avec l'augmentation du temps de contact. Özacar et Sengil, (2004) ont rapporté la même explication pour l'adsorption des colorants dispersés sur l'alunite. Pour éviter l'effet de la concentration sur la mesure du RC et étant donné que les

capacités d'adsorption à 100 mg/L ou à 150 mg/L sont approximativement identiques, dans les essais ultérieurs, il est choisi la concentration à 100 mg/L.



Figure V.7. Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du RC sur les N.D.

<u>Conditions opératoires</u>: température =20 °C ; temps de contact = 2h ; pH = 6,50 ; concentration N.D = 1g/L.

V.3.3. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres qui influence le plus le processus d'adsorption. Pour l'adsorption de colorants, le pH de la solution affecterait à la fois la stabilité structurelle de la molécule de colorant et la charge superficielle de l'adsorbant (Ahmed et Theydan, 2012). A cet effet, le pH initial de la solution sur l'adsorption du RC sur N.D a été étudié en faisant varier le pH de 1 à 12 en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale RC 100 mg/L, température 20 °C, temps de contact 120 min et concentration de l'adsorbant 1 g/L). La figure V.8 indique clairement que la capacité d'adsorption a diminué de 100 à 1 mg/g en passant d'un pH 1 à 12. En outre, les mesures de pH de chaque solution de RC avant et après l'adsorption sur les N.D, ont montré qu'en milieu acide, les valeurs de pH finales des solutions RC sont toujours supérieures à celles initiales. Par exemple, pour un pH initial de 1, le pH final est de 1,2. En milieu basique, l'écart entre le pH initial et final est élevé ; il est de 2,5 pour un pH initial de 8. Ce comportement est lié à l'interaction entre adsorbant-adsorbat, principalement par les forces électrostatiques de Van Der Waals entre la majorité des groupes (phénolique (Ph-OH), carboxylique (-COOH)) sur la surface du N.D, et les groupes NH₂, -N=N-, -HN-N= et -SO₃ de RC. Wang et Wang, (2008) ont également conformé que ces groupes du RC étaient impliqués dans l'adsorption. Selon

Muthanna, (2016), aucune dénaturation ou déformation structurelle du N.D à pH agressif est observé, seule l'activation thermique entre 715 et 885 °C provoque une décomposition des matériaux cellulosiques et hémicellulosiques et une perte des éléments volatils. En milieu acide, la protonation des groupes -OH et -COOH présents à la surface de N.D conduit toujours à la formation des groupes acides stables (phénoliques et carboxyliques). Étant donné que pH_{pcz} de l'adsorbant est de 5,10 (figure V.1), en dessous duquel la surface de l'adsorbant est positive, alors l'adsorption de RC est favorisée. Elle résulte de l'interaction électrostatique entre les molécules de colorant anioniques, et les groupes de surface de l'adsorbant, chargés positivement. En milieu basique, les groupes phénol et carboxyliques du N.D sont ionisés totalement. Les bases conjuguées de ces groupes deviennent phénoxyde (Ph-O⁻) et carboxylate (R-COO⁻) successivement. La forme basique de tels groupes de surface ainsi que le domaine de pH de la solution de RC (5-12 supérieur au pH_{pcz}), a pour conséquence de favoriser les forces électrostatiques de répulsion entre la surface anionique de RC et la surface anionique de N.D, donc l'adsorption de RC dans cette gamme de pH n'est pas affectée. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption de RC sur d'autres biomatériaux (Tor et Cengeloglu, 2006). Par conséquent, les conditions acides sont plus favorables pour l'application du procédé d'adsorption des colorants anioniques sur N.D. Dans cette étude, le traitement d'adsorption a été effectué au pH libre de ~ 6,5 pour être plus proche du pH des eaux naturelles.



Figure V.8. Effet du pH initial sur l'adsorption du RC. <u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C ; temps de contact = 2 h ; [RC] initiale = 100 mg/L ; concentration N.D = 1g/L.

V.3.4. Effet de la température

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption du N.D a été étudiée à 10, 20, 30 et 40 °C, respectivement, où les paramètres suivants ont été gardés constants: pH libre, concentration de RC 100 mg/L et concentration d'adsorbant 1 g/L. Comme le montre la figure V.9a, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui indique que l'adsorption de RC sur les N.D suit un processus endothermique. L'élévation de température augmenterait la mobilité de RC, induisant un effet de gonflement dans la structure interne de N.D, ce qui faciliterait la pénétration de RC plus loin dans la structure. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption de RC sur d'autres adsorbants (Acemioğlu, 2004). Afin de déterminer que l'adsorption de RC à différentes températures est le résultat d'une réaction ou d'un transfert de masse contrôlé, les données expérimentales sont linéarisées selon l'équation d'Arrhenius (équation (III.25)) par évaluation de l'énergie d'activation. Les calculs ont été adaptés pour les 60 premières minutes pour l'ensemble des températures étudiées. La courbe de lnr en fonction de 1/RT est représentée sur la figure V.9b et l'énergie d'activation calculée est de 6,07 kJ/mol. Par ailleurs, il a été déjà rapporté qu'une valeur d'énergie d'activation de 25 kJ/mol représente une transition entre la réaction et le contrôle de transfert de masse tandis qu'une valeur de 15 kJ/mol et inférieure correspond à un processus qui est contrôlé complètement par le transfert de masse (Epolito et al., 2008). Par conséquent, l'adsorption du RC sur les N.D est complètement contrôlée par le transfert de masse étant donné que l'énergie d'activation calculée est de 6,07 kJ/mol.





Figure V.9. (a) Effet de la température et (b) Modélisation d'Arrhenius pour l'adsorption du RC sur N.D.

<u>Conditions opératoires</u>: [RC] initiale = 100 mg/L; temps de contact = 2h; pH = 6,50; concentration N.D = 1 g/L.

V.3.5. Effet de la force ionique

La force ionique provoquée par la présence de sels dans la solution est l'un des facteurs qui contrôle les deux interactions électrostatiques et non-électrostatiques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Radovic et al., 2001). Dans cette étude, NaCl et CaCl₂ (0,05 à 0,5 mol/L) sont utilisés pour augmenter la force ionique de la solution de RC; le choix de tels sels est motivé par le fait qu'ils sont souvent utilisés comme additifs dans les bains de textiles pour améliorer l'efficacité de la teinture. Comme le montre la figure V.10, toutes les concentrations de NaCl ou de CaCl₂ ont un fort effet positif sur l'élimination de RC sur les N.D pour des concentrations de RC de 10 à 100 mg/L, une température de 20 °C, un pH libre et une concentration d'adsorbant de 1 g/L. Avec l'augmentation de la force ionique avec NaCl ou CaCl₂ de 0,05 à 0,5 mol/L, la capacité d'adsorption de RC sur les N.D augmente davantage jusqu'au maximum de 85,48 mg/g et 99,42 mg/g, successivement. Cependant, des concentrations de 0,2 mol/L de NaCl et 0,1 mol/L de CaCl₂ sont suffisantes pour atteindre ces maximums d'adsorption. Pour une concentration initiale de RC à 100 mg/L, il peut être observé sur la figure V.10, une augmentation de la capacité d'adsorption de 4 fois plus pour NaCl et 5 fois plus pour CaCl₂, comparée avec l'adsorption de RC sans sel. Ce résultat pourrait être justifié par le fait que CaCl₂ est porteur de plus de charges positives que NaCl sur la surface des N.D. Globalement, l'amélioration de l'élimination de RC avec l'augmentation de la force ionique, peut être expliquer par l'augmentation des charges positives sur la surface de l'adsorbant, augmentant ainsi l'interaction électrostatique entre le RC et les N.D. Malgré le pH de la solution, favorable à la présence de fonctions phénoxyde et carboxylate, les charges positives fournies par les sels de NaCl ou de CaCl₂ compenseraient les charges négatives à l'interface RC/N.D, d'où une meilleure capacité d'adsorption en présence de ces sels. Une observation similaire a été trouvée par Zeng et al., (2014) sur l'élimination de RC par des résines de chitosane réticulées, en utilisant uniquement le sel NaCl.



Figure V.10. Effet de la force ionique sur l'adsorption du RC. (a) solution de RC avec NaCl,(b) solution de RC avec CaCl₂.

<u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C, temps de contact = 2 h ; pH = 6,50 ; concentration N.D = 1 g/L.

V.3.6. Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption a été réalisée à partir des résultats expérimentaux (**figure V.9a**) à des températures variables (10, 20, 30 et 40 °C), concentration initiale de RC 100 mg/L et à pH libre. Les valeurs des paramètres des modèles appliqués sont obtenues à partir de l'équation (**III.5**) à l'équation (**III.12**). Les courbes d'isothermes linéarisées de Langmuir (**a**), de Freundlich (**b**), de Temkin (**c**), de Sips (**d**), et les isothermes des données expérimentales (**e**) d'adsorption de RC sur les N.D sont présentées sur la **figure V.11.** Si l'on considère les conditions habituelles de température de travail à 20 °C, on peut voir (**figure V.11e**) que, le modèle de Freundlich présente le mieux les données expérimentales que les trois autres modèles testés. En outre, pour toutes les températures étudiées, on peut voir à partir du **tableau V.2** que, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 (~ 0,99) et les valeurs

faibles de test Chi-carré χ^2 obtenu, vérifie l'applicabilité de l'isotherme de Freundlich,
indiquant que le processus d'adsorption se produit sur une surface hétérogène d'où
l'hétérogénéité des sites adsorbants (Vimonses et al., 2009). L'adsorption de RC sur les N.D
est considérée comme favorable parce que les valeurs d'exposant de Freundlich $n_{\rm F}$ sont plus
grandes que 1 (1,3 à 2,7) et K_F augmente (0,7 à 4,6) avec l'augmentation de la température de
10 à 40 °C. Cette augmentation de K _F et la quantité de RC adsorbé avec l'augmentation de la
température, confirme la nature endothermique du procédé d'adsorption de RC sur les N.D.

Tableau V.2. Les constantes cinétiques et de corrélations déduites des isothermesd'adsorption du RC sur N.D.

Modèles	Paramètres	Températures (°C)				
		10	20	30	40	
Langmuir	$K_{\rm L}$ (L/mg)	0,0147	0,0329	0,0558	0,1691	
	$q_{\rm max}({\rm mg/g})$	30,86	23,14	22,32	21,23	
	R^2	0,996	0,977	0,965	0,905	
	χ^2	0,6808	2,5149	3,4824	5,4359	
Freundlich	$K_{\rm F}({\rm mg}^{1-1/n}{\rm L}^{1/n}{\rm g}^{-1})$	0,7404	1,3022	2,1394	4,6110	
	n _F	1,3865	1,6466	1,9323	2,7034	
	R^2	0,998	0,999	0,997	0,987	
	χ^2	0,0535	0,0092	0,0791	0,2899	
Temkin	$A_{\rm T}$ (L/g)	0,1620	0,2101	0,3104	0,8362	
	B_{T}	16,2460	15,2500	15,1240	12,9240	
	R^2	0,942	0,929	0,922	0,904	
	χ^2	5,1644	4,4126	2,6433	2,2150	
Sips	$K_{\rm S} \left({\rm mg/L}\right)^{-1/{\rm n}}$	0,0110	0,0242	0,0456	0,1328	
	ns	0,8087	0,9507	1,0945	1,4518	
	R^2	0,979	0,966	0,958	0,932	
	χ^2	1,2381	1,6577	1,9308	2,3023	



Figure V.11. Isothermes d'adsorption selon le modèle de (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Sips, (e) Données expérimentales (à 20 °C) pour l'adsorption du RC sur N.D.
<u>Conditions opératoires</u>: [RC] initiale = 100 mg/L ; temps de contact = 2h ; pH = 6,50 ; concentration N.D = 1 g/L.

V.3.7. Modélisation cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en utilisant des données obtenues dans des conditions optimisées (Figure V.7: concentration en RC de 10 à 150 mg/L, pH libre, 20 °C et concentration de l'adsorbant 1 g/L). Les données expérimentales ont été analysées en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (équations (III.13), (III.14)), pseudo-deuxième ordre (équations (III.15), (III.16), (III.17)), diffusion intra-particule (équation (III.18)) et d'Elovich (équations (III.19, III.20)). Les résultats de la modélisation et les paramètres cinétiques sont résumés dans la figure V.12 a, b, c, d et le tableau V.3. On peut observer que, les modèles cinétiques de pseudo-deuxième ordre et Elovich fournissent un excellent ajustement entre les courbes prédites et les données expérimentales pour la concentration initiale de RC à 100 mg/L (Figure V.12e), confirmant une bonne linéarisation avec un coefficient de corrélation R^2 (~ 0,99) et (~ 0,96) (Figure V.12b, c) et un test du chicarré très bas χ^2 (0,01 à 0,65) et (0,34 à 0,02) pour toutes les concentrations initiales de RC, respectivement (tableau V.3). Des résultats cinétiques similaires ont également été rapportés pour l'adsorption de RC sur des résines de chitosane réticulées (Zeng et al., 2014). A partir du tableau V.3, on peut observer également qu'avec l'augmentation de la concentration initiale de RC les valeurs de h et q_e augmentent, alors que les valeurs de k_2 diminuent, ce comportement pourrait être dû à l'augmentation de la force motrice pour le transfert de masse. Une tendance similaire a été également rapportée pour l'adsorption de RC sur une cendre volante riche en calcium (Acemioğlu, 2004).

D'autre part, le modèle de pseudo-deuxième ordre n'identifie pas le mécanisme de diffusion. Par conséquent, les données cinétiques ont été utilisées pour examiner la présence ou l'absence de diffusion intra-particule et déterminer si la diffusion intra-particule était l'étape limitant la vitesse. La **figure V.12d** présente les courbes d'adsorption de RC sur les N.D en fonction de la racine carrée du temps à des concentrations de 10 à 150 mg/L. On observe que les courbes ont des doubles branches linéaires qui ne passent pas par l'origine. Ceci indique qu'il y a plus d'un mécanisme impliqué dans l'adsorption de RC. La première partie linéaire des courbes caractérise les effets de transfert de masse externe tandis que la seconde partie décrit la diffusion limitée du processus d'adsorption. La molécule de RC pénètre rapidement dans les macropores puis s'introduit lentement dans les micropores. Une tendance similaire a été également rapportée par Zeng et al., (2014) sur l'élimination du RC par des résines de chitosane réticulées. Aussi, l'allure biphasique des courbes est expliquée dans sa première tranche par le transport des molécules de colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant

et la seconde tranche par la liaison des molécules de colorant sur les sites actifs de l'adsorbant. Une tendance similaire a été également rapportée par (Panda et al., 2009) sur l'adsorption du RC sur une poudre de bâton de jute.

Les valeurs de k_{id} , I, et le coefficient de corrélation R^2 pour les deux étapes linéaires sont présentés dans le **tableau V.3**. Les constantes de vitesse de diffusion intra-particule ont été calculées à partir de la pente des courbes multilinéaires à différentes concentrations. La vitesse de transfert de masse externe (k_{id1}) pour la première partie linéaire est supérieure à la vitesse de diffusion intra-particule (k_{id2}) pour la seconde partie linéaire. Les valeurs de l'interception I dans la seconde partie linéaire (diffusion intra-particule) fournissent des informations sur l'épaisseur de la couche limite. Les valeurs de l'interception ont augmenté de 3,513 à 23,440 avec l'augmentation de la concentration initiale de RC de 10 à 150 mg/L. Ceci implique que l'épaisseur de la couche limite augmente en augmentant la concentration initiale de RC. Cela suggère que la diffusion de surface est plus importante à forte concentration (Foroughi-dahr et al., 2015), on peut en déduire que la diffusion intra-particule est impliquée dans le présent processus d'adsorption mais n'est pas la seule étape contrôlant la vitesse. Autrement dit, certains autres mécanismes tels que la complexation ou l'échange d'ions peuvent également contrôler le taux d'adsorption (Vimonses et al., 2009).



Figure V.12. Cinétique d'adsorption du RC sur les N.D (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre, (c) Elovich, (d) diffusion intra-particule, (e) Données expérimentales $(C_0 = 100 \text{ mg/L}).$

<u>Conditions opératoires</u>: température = 20 °C; temps de contact = 2h ; pH = 6,50; concentration N.D = 1g/L.

Modèles	Paramètres	Concentrations de RC (mg/L)						
		10	25	50	100	150		
Pseudo-premier	$q_{\rm ee}({ m mg/g})$	4,16	7,53	12,22	20,37	25,18		
ordre	$q_{\rm ec}({\rm mg/g})$	1,39	1,90	3,08	5,08	6,18		
	$k_1 (\min^{-1})$	0,0264	0,0347	0,0324	0,0214	0,0331		
	R^2	0,820	0,882	0,982	0,912	0,960		
	χ^2	80,7005	207,1226	402,1357	893,6553	2245,2671		
Pseudo-deuxième	$q_{\rm ec}({\rm mg/g})$	4,28	7,70	12,45	20,66	25,38		
ordre	k_2 (g/mg.min)	0,0461	0,0438	0,0275	0,0126	0,0098		
	h (mg/g.min)	0,8482	2,6008	4,2716	5,4025	6,3129		
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999		
	χ^2	0,0177	0,0227	0,1978	0,6519	0,1051		
Elovich	α (mg/g.min)	9,7678	141,2537	5604,0241	3411,9291	195884467,35		
	β (g/mg)	0,7513	0,4972	0,4418	0,2464	0,3913		
	R^2	0,948	0,849	0,980	0,960	0,932		
	χ^2	0,3436	0,1618	0,0135	0,0556	0,0279		
Diffusion intra-	$k_{\rm id1} ({\rm mg/g.min}^{1/2})$	0,358	0,578	0,524	0,944	0,627		
particule	$I_1 \text{ (mg/g)}$	1,609	3,725	8,156	12,760	20,550		
	R^2_1	0,965	0,821	0,927	0,869	0,839		
	$k_{\rm id2} ({\rm mg/g.min}^{1/2})$	0,055	0,076	0,162	0,453	0,162		
	$I_2 (mg/g)$	3,513	6,706	10,480	15,340	23,440		
	R^2_2	0,793	0,991	0,925	0,979	0,925		

Tableau V.3. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du RC sur les N.D.

V.3.8. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° , et l'entropie standard ΔS° ont été étudiés pour trouver la nature du processus d'adsorption et aussi pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Des expériences ont été effectuées en utilisant 100 mg/L de solution de RC à différentes températures 10, 20, 30 et 40 ° C. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et

 ΔS° sont calculées à partir les équations ((III.21) à (III.24)) et la courbe de ln K_c en fonction de 1/*T* (Figure V.13). Les valeurs de ΔG° pour les températures 10, 20, 30 et 40 ° C sont positives ; elles indiquent que l'adsorption est spontanée et n'est pas favorisée par cette variation de température (tableau V.4). Une tendance similaire a été observée à 35, 40 et 50 °C pour l'adsorption du RC sur un charbon actif préparé à partir de la fibre de coco (Namasivayam et Kavithal, 2002). La valeur positive de ΔH° de 7,60 kJ/mol, a confirmé la nature endothermique de l'adsorption de RC, tandis que la valeur légèrement négative de ΔS° de -0,011 kJ/mol. K, révèle une augmentation irrégulière du caractère aléatoire à l'interface de la solution RC-N.D pendant le processus d'adsorption.



Figure V.13. La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du RC sur les N.D. <u>Conditions opératoires</u> : [RC] initiale = 100 mg/L ; temps de contact = 2h ; pH = 6,50 ; concentration N.D = 1 g/L.

Tableau V.4. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC sur les N.D.

	ΔG° (k.	J/mol)		ΔH° (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}(kJ/mol.K)$
293K	303K	313K	323K	7,6023	-0,0110
10,6527	10,8777	10,9817	10,9737		

V.3.9. Désorption et cycles de régénération

Cette étude vise à évaluer le taux d'adsorption du colorant et sa désorption ou le taux de régénération du biomatériau. Cela contribue à élucider le mécanisme d'adsorption de colorant et donne une idée sur le coût global du processus de traitement. Toutes les expériences ont été réalisées après saturation de N.D à 1 g/L avec une solution initiale de RC à 100 mg/L, pH libre et 20 °C. Des expériences de désorption ont été menées avec différents éluants comme: eau bidistillée, HCl, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, NaCl à 0,1 M successivement et solvants organiques: éthanol et acétone à différentes concentrations. La figure V.14a montre seulement les éluants qui ont donné des résultats significatifs de désorption. Selon les résultats obtenus, aucune désorption n'est observée en milieu acide, par contre en présence d'eau et de NaOH, la désorption de RC est d'environ 1,5 et 12 % successivement. Ceci indique que la désorption est totalement opposée au processus d'adsorption. Ce comportement est lié à la nature anionique du RC qui peut être retenu sur N.D, très probablement par l'échange d'ions et les groupes fonctionnels contenus sur la surface du biomatériau. En outre la désorption de RC à partir de N.D a été encore augmentée lors de l'utilisation de solvants organiques tels que l'éthanol et l'acétone, qui donnent les taux de désorption d'environ 15 et 30 %, successivement pour des pourcentages en poids de 75 %. La désorption incomplète en milieu NaOH et son augmentation en solution organique, indique que l'échange d'ions et les groupes fonctionnels ne sont pas les seuls modes d'adsorption. De nombreux auteurs ont rapporté que l'adsorption de RC peut être aussi attribuée à la chimisorption (Acemioğlu, 2004; Namasiyayam et Kavithal, 2002). Cependant, la faible valeur de ΔH° obtenue ne supporte pas Si l'on est intéressé par le mécanisme de désorption du mélange cette observation. éthanol/RC ou acétone/RC de la surface des N.D, il est nécessaire de prendre en compte le pH libre de la solution (supérieur à pHpcz), et les groupes de surface des N.D transformés en phénoxydes et carboxylates. Une fois que les N.D ont adsorbé un maximum de RC et que la désorption est effectuée, l'interaction possible entre le solvant organique, RC et les groupes de surface des N.D., serait alors une répulsion ou une désorption de RC de la surface des N.D. La densité de charge liée à la répulsion est d'autant plus importante que la concentration du solvant est élevée. Toutes les liaisons (-N=N-, -HN-N= and -SO₃) de la molécule de RC seraient impliquées dans le mécanisme de cette répulsion. Une déprotonation est réalisée sur la molécule de RC et la surface des N.D; L'éthanol deviendrait l'ion éthanolate (C_2H_5O) et l'acétone, l'ion énolate (C₃H₅O⁻) provoquant une désorption éminente confirmée par les résultats (figure V.14a). De plus les N.D ont été soumis à des cycles d'adsorption-désorption avec l'acétone à 50 % en poids. La **figure V.14 b** montre que la régénération des N.D est possible mais non satisfaisante. Il peut être noté l'usure du matériau d'un cycle à l'autre. Cette usure et la perte de performance des matériaux adsorbants sont reconnues par de nombreux auteurs (Gupta et Rastogi, 2009 ; Hazourli et al., 1996). Ce phénomène est couramment expliqué par la perte des sites actifs sur la surface de l'adsorbant (Hazourli et al., 1996 ; Hazourli et al., 1994). Cet inconvénient ne décourage pas l'utilisation des N.D, compte tenu de son abondance.



Figure V.14. Désorption de RC en utilisant (a) différents éluants, (b) Régénération sur 3 cycles avec 50% d'acétone.

<u>Conditions opératoires</u> : [RC] initiale = 100 mg/L ; température = 20 °C, temps de contact = 2 h ; pH = 6,50 ; concentration N.D = 1 g/L.

V.4. Résultats des essais d'adsorption du BM sur les N.D

V.4.1. Effet de la concentration de l'adsorbant

La concentration d'adsorbant dans la solution joue un rôle important dans l'adsorption du colorant ainsi que dans le pourcentage d'élimination de la couleur. L'effet de la concentration de N.D sur l'adsorption de BM a été étudié en faisant varier la concentration de N.D de 0,5 à 60 g/L en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale de BM 100 mg/L, température ambiante 20 °C, temps de contact 120 min et pH libre de solution ~ 5). Les valeurs du pourcentage d'élimination du colorant (*TR*%) à différentes concentrations de N.D sont présentées sur la **figure V.15**. Lorsque la concentration de N.D a été augmentée de 0,5 à 60 g/L, le pourcentage d'élimination de BM est augmenté de 63,33 % à 99,77 %. Cela correspond à une capacité d'adsorption maximale de 126,66 mg/g. L'augmentation du taux d'élimination du colorant est due à l'augmentation de la surface adsorbante, résultant de l'augmentation de la masse d'adsorbant, augmentant ainsi le nombre de sites d'adsorption actifs, comme déjà rapporté par de nombreux auteurs (Mall et al., 2006 ; Pavan et al., 2007 ; Pavan et al., 2008a ; Royer et al., 2009). L'effet de saturation de la surface d'adsorption disponible avec l'augmentation de la concentration d'adsorbant de 0,5 à 60 g/L est due à une scission du flux ou du gradient de concentration du BM dans la solution et sa concentration sur la surface d'adsorbant (Kumar et al., 2010). Ceci peut être expliqué aussi par le résultat de chevauchement ou de l'agrégation des sites d'adsorption, résultant en une diminution de la surface totale d'adsorption disponible pour le colorant et une augmentation de la distance du trajet de diffusion (Etim et al., 2016). Des explications et tendances similaires ont été trouvées par Han et al., (2011) et par El-Sayed, (2011) dans l'élimination du BM de la solution aqueuse par les feuilles de lotus et les fibres de palmiste, respectivement. Ainsi pour les expériences ultérieures, le choix optimisé de la concentration du N.D a été de 1 g/L.



Figure V.15. Effet de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption du BM. <u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C ; temps de contact = 2h ; [BM] _{initiale} = 100 mg/L ; pH = 5.

V.4.2. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

L'expérience a été conduite en gardant constant la concentration du N.D à 1 g/L, une température ambiante de 20 °C et un pH libre de solution de BM \sim 5. La concentration initiale de BM et le temps de contact varient de 10 à 100 mg/L et de 0 à 120 min, respectivement. Les résultats de cet effet (figure V.16) de concentration initiale et du temps de contact montrent

que l'adsorption du BM est très rapide pendant les 5 premières minutes puis lente jusqu'à saturation du N.D. La phase initiale à cinétique rapide peut être due à une augmentation du nombre de sites vacants disponibles à l'adsorption du BM. Hameed, (2009) a donné la même explication mais pour l'adsorption du BM sur la papaye. L'augmentation de la concentration initiale du BM de 10 à 100 mg/L conduit à l'élévation de la capacité d'adsorption sur les N.D., approximativement de 9,93 à 80,62 mg/g, respectivement. Ainsi une augmentation de la concentration initiale du BM fournit une force motrice ou un gradient de concentration important pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse du BM entre les phases aqueuse et solide. Par conséquent, une concentration initiale plus élevée de colorant améliorera le processus d'adsorption (Hameed et al., 2008). Pour toutes les concentrations initiales (10-100 mg/L), l'adsorption du BM a atteint l'équilibre en 60 min. Cependant, les données expérimentales ont été exploitées à 120 minutes pour être certains que l'équilibre complet a été atteint. Les données sur la cinétique d'adsorption du BM par divers adsorbants ont montré différentes plages de taux d'adsorption. Par exemple, les temps d'équilibre rapportés pour l'adsorption du BM étaient respectivement de 90, 135 et 150 min pour l'adsorption du BM sur les algues marines (C. racemosa var cylindracea) (Cengiz et Cavas, 2008), les coquilles de blé (Bulut et Aydın, 2006) et les feuilles de l'arbre de phénix (Han et al., 2007), respectivement.



Figure V.16. Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les N.D.

<u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C ; temps de contact = 2h ; pH = 5 ; concentration N.D = 1g/L.

V.4.3. Effet du pH

La charge de surface d'un adsorbant et la dissociation des groupes fonctionnels sur ses sites actifs, le degré d'ionisation et les changements structurels des molécules de colorant peuvent être influencés par le pH de la solution (Wang et al., 2010). Dans de nombreuses études, il a été trouvé que le pH initial de la solution est un facteur d'impact important qui influe sur le processus d'adsorption (Almeida et al., 2009 ; Al-Ghouti et al., 2009 ; Küncek et Sener, 2010). C'est parce que l'ion hydrogène et l'ion hydroxyle sont adsorbés assez facilement, par conséquent, l'adsorption d'autres ions peut être affectée par le pH de la solution (Han et al., 2011). L'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du BM par les N.D a été étudié en faisant varier le pH de 1 à 12 en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale du BM 100 mg/L, température 20 °C, temps de contact 120 min et concentration de l'adsorbant 1 g/L). Les résultats de l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par les N.D peuvent être expliqués sur la base du point de charge nulle (pH_{pcz}) du biosorbant. Comme le montre la figure V.1, le pH_{pcz} est de 5,10. Lorsque le pH de la solution est au-dessus de pH_{pcz}, la surface de N.D est chargée négativement ce qui favoriserait l'adsorption de cations en solution. Si le pH de la solution est en dessous de pH_{pcz}, la surface de N.D est chargée positivement ce qui conduirait à l'adsorption des anions. A ce pH_{pcz}, une attraction électrostatique significative existe entre les molécules de colorant et la surface chargée de N.D du fait de l'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbant (Ezechi et al., 2015). En effet la figure V.17 montre que, lorsque le pH initial de la solution augmente de 1 à 5, les valeurs de q_e augmentent rapidement de 38,83 à 93,47 mg/g; cette dernière valeur est conservée sur la gamme de pH de 5 à 12. Lorsque le pH du système augmente au-dessus du pHpcz, le nombre de sites chargés négativement sur le biosorbant augmente, en raison de l'augmentation de la concentration en ions hydroxyle où le nombre de sites chargés positivement diminue (Iqbal et Ashiq, 2007). Par conséquent, à pH plus élevé, la surface de l'adsorbant devient plus chargée négativement en perdant des protons. Cette déprotonation de différents groupes fonctionnels sur la surface du N.D concernerait principalement les groupes carboxyliques (-COOH), phénoliques (Ph-OH). Selon Mahmoudi et al., (2015), les bases conjuguées de ces groupes deviennent phénoxyde (Ph-O⁻) et carboxylate (R-COO⁻) successivement. Ainsi l'adsorption de colorant chargé positivement (cationique) due à la force d'attraction électrostatique accrue est favoriseé (Ponnusami et al., 2009). La diminution de la valeur de q_e à un pH de la solution plus faible que pH_{pcz} est due au faible nombre de sites chargées négativement sur la surface

du N.D. La surface de l'adsorbant accumule des charges positives en absorbant les ions H⁺, qui empêchent l'adsorption des ions de colorant sur la surface de l'adsorbant en raison de la répulsion électrostatique. Une compétition se passerait entre les H⁺ en excès et les groupes cationiques du colorant pour les mêmes sites d'adsorption (Hameed, 2008). Entre pH 5 et 12, il est observé une légère variation de la capacité d'adsorption, ce qui indique que le mécanisme électrostatique n'est pas le seul mécanisme d'adsorption de colorant dans le système actuel. Les N.D peuvent également interagir avec les molécules de colorant via des liaisons hydrogène et des mécanismes hydrophobes-hydrophobes (Newcombe et Drikas, 1997). Plusieurs études effectuées sur l'adsorption du BM sur différents adsorbants ont montré que l'adsorption du BM est favorisée à des pH élevés. Cependant, le niveau d'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption peut varier en fonction du système adsorbant-adsorbat. Les adsorbants qui ont été rapportés sont : les tiges d'ananas (Hameed et al., 2009), les coquilles de blé (Bulut et Aydin, 2006) et l'écorce de fruits de la passion jaune (Pavan et al., 2008b). Compte tenu des résultats obtenus, le pH neutre a été choisi pour conduire les expériences suivantes de cette étude.



Figure V.17. Effet du pH initial sur l'adsorption du BM. <u>Conditions opératoires</u>: température = 20 °C ; temps de contact = 2h ; [BM] initiale = 100 mg/L; concentration N.D = 1 g/L.

V.4.4. Effet de la température

L'étude de la température donne des informations précieuses sur les changements d'enthalpie et d'entropie pendant l'adsorption (Bulut et Aydin, 2006). L'augmentation de la température est connue pour augmenter le taux de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes des particules d'adsorbant, due à la diminution de la viscosité de la solution. En outre, la variation de la température va changer la capacité à l'équilibre d'adsorption pour un adsorbant donné (Dogan et al., 2009 ; Hameed et Ahmad, 2009). L'influence de la température sur la capacité d'adsorption du N.D a été étudiée à 10, 20, 30 et 40 °C, dans les conditions expérimentales suivantes: pH libre, concentration de BM 100 mg/L et concentration d'adsorbant 1 g/L. Comme le montre la figure V.18a, la capacité d'adsorption de N.D augmente avec l'augmentation de la température. L'élimination du BM par adsorption sur les N.D a augmenté de 74,16 à 84,17 mg/g en augmentant la température de la solution de 10 à 40 °C, ce qui indique que l'adsorption du BM sur les N.D est un processus endothermique. Cela peut être le résultat de l'augmentation de la mobilité du colorant avec l'augmentation de la température. Un nombre croissant de molécules peut également acquérir une énergie suffisante pour subir une interaction avec des sites actifs à la surface. En outre, l'augmentation de la température peut produire un effet de gonflement au sein de la structure interne du N.D, ce qui permet à un grand nombre de molécules colorées de pénétrer plus loin dans la texture (Hameed et Ahmad, 2009 ; Alkan et Dogan, 2003). Aksu et al., (2008) ont attribué cet effet de température à l'augmentation de la porosité et le volume poreux total de l'adsorbant et même à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption. Cela peut être attribué aussi aux actions des liaisons entre les molécules de colorant et les sites actifs de l'adsorbant qui sont renforcées à haute température (Han et al., 2011). Des discussions similaires ont été rapportées dans la littérature pour l'adsorption de BM sur les écorces d'ail (Hameed et Ahmad, 2009), les coquilles de blé (Bulut et Aydin, 2006) et les feuilles de lotus (Han et al., 2011). Afin de déterminer le type d'adsorption du BM à différentes températures, les données expérimentales sont linéarisées selon l'équation d'Arrhenius (équation (III.25)) par évaluation de l'énergie d'activation. Les calculs ont été adoptés pour les 60 premières minutes pour l'ensemble des températures étudiées. La courbe de lnr en fonction de 1/RT est représentée sur la figure V.18b et l'énergie d'activation (E_a) calculée est de 3,16 kJ/mol pour le processus d'élimination du BM par les N.D sur la plage de température de 10 à 40 °C. La valeur positive de E_a suggère que l'augmentation de la température favorise l'adsorption et le processus d'adsorption peut être de nature endothermique (Han et al., 2010). D'autre part, l'énergie d'activation faible (<40 kJ/mol) est caractéristique d'une adsorption physique. Au vu d' E_a obtenue, l'adsorption correspond donc à une physisorption. Ceci en rapport avec les domaines d' E_a et les types d'adsorption (Almeida et al., 2009).



Figure V.18. (a) Effet de la température et (b) Modélisation d'Arrhenius pour l'adsorption du BM sur les N.D.

<u>Conditions opératoires</u> : [BM] initiale = 100 mg/L; temps de contact = 2h; pH = 5; concentration N.D = 1 g/L.

V.4.5. Effet de la force ionique

Les eaux usées chargées de colorants provenant de différentes industries contiennent divers types de sels. La présence de ces sels conduit à une force ionique élevée, ce qui peut affecter de manière significative la performance du processus d'adsorption (Wang et al., 2008). Dans cette étude, NaCl et CaCl₂ (0,05 à 0,5 mol/L) sont utilisés pour augmenter la force ionique de la solution de BM; le choix de tels sels est motivé par le fait qu'ils sont souvent utilisés comme stimulateurs additifs dans les bains de textiles pour améliorer l'efficacité de la teinture. Comme le montre la figure V.19, la présence de NaCl ou de CaCl₂ a un effet négatif sur l'efficacité de l'adsorption du N.D pour des concentrations de BM de 10 à 100 mg/L, une température de 20 °C, un pH libre et une concentration d'adsorbant de 1 g/L. Cette tendance négative de l'efficacité d'adsorption pourrait être attribué à l'effet compétitif entre les ions du BM et les cations du sel pour les sites disponibles d'adsorption (Han et al., 2007; Han et al., 2006). Puisque NaCl et CaCl₂ dans la solution de BM, peuvent libérer Na⁺ et Ca²⁺, les ions de sel peuvent alors cribler l'interaction électrostatique des charges opposées des sites actifs de la surface d'adsorbant et de molécules de BM, donc la capacité d'adsorption devrait diminuer avec l'augmentation de la force ionique (Han et al., 2011). D'après la figure V.19, pour une concentration initiale de BM de 100 mg/L, lorsque la concentration en sel dans la solution augmentait de 0 à 0,5 mol/L, la capacité d'adsorption q_e diminuait de 80,62 à 61,38 et à 50 mg/g pour NaCl et CaCl₂, respectivement. Cette différence d'adsorption serait liée au fait que Ca²⁺ est sollicité davantage à l'adsorption que Na⁺ à cause des différences de charges et ce quel que soit la concentration en sel. Une tendance similaire a été rapportée pour l'adsorption de BM sur les pailles de céréales (Han et al., 2006), les feuilles de l'arbre de phénix (Han et al., 2007) et les feuilles de lotus (Han et al., 2011).



Figure V.19. Effet de la force ionique sur l'adsorption du BM. (a) solution de BM avec NaCl,(b) solution de BM avec CaCl₂.

<u>Conditions opératoires</u> : température = 20 °C, temps de contact = 2h ; pH = 5 ; concentration N.D = 1 g/L.

V.4.6. Modélisation de l'adsorption

L'analyse des données expérimentales et leurs ajustements à différents modèles isothermes est une étape importante pour trouver le modèle approprié pouvant être utilisé à des fins de conception (Hameed et Ahmad, 2009). La modélisation de l'adsorption du BM par les N.D a été réalisée à partir des résultats expérimentaux (figure V.18a) à des températures variables (10, 20, 30 et 40 °C), pour une concentration initiale de BM 100 mg/L et à pH libre. Les valeurs des paramètres des modèles appliqués sont obtenues à partir de l'équation (III.5) à l'équation (III.12). Les courbes d'isothermes linéarisées de Langmuir (a), de Freundlich (b), de Temkin (c), de Sips (d), et les isothermes des données expérimentales (e) d'adsorption de BM sur les N.D sont présentées sur la figure V.20. Si l'on considère les conditions de température de travail habituelles à 20 °C, on peut voir (figure V.20e) que, le modèle de Freundlich présente mieux les données expérimentales que les trois autres modèles testés. Aussi, pour toutes les températures étudiées, on peut voir à partir du tableau V.5 que, les valeurs les plus élevées des coefficients de corrélation R^2 (~ 0,99) et les valeurs faibles de test Chi-carré χ^2 obtenues (1.93 à 5.29), vérifient l'applicabilité de l'isotherme de Freundlich ; indiquant que le processus d'adsorption se produit sur une surface hétérogène d'où l'hétérogénéité des sites adsorbants (Sahoo et al., 2014). A partir des résultats de ce tableau, on peut constater que les valeurs de $n_{\rm F}$ sont supérieures à l'unité (2,37 à 2,74) indiquant que le

colorant est favorablement adsorbé sur les N.D. Les valeurs de K_F (23,17 à 32,35) augmentent avec l'augmentation de la température (10 à 40 °C), indiquant que l'augmentation de la température est favorable pour l'adsorption, ce qui confirme la nature endothermique du procédé d'adsorption de BM sur les N.D (Bulut et Aydin, 2006 ; Han et al., 2007 ; Han et al., 2011 ; Low et al., 2013). Cette modélisation de l'adsorption selon Freundlich est similaire à celle trouvée pour l'adsorption du BM par les écorces d'ail (Hameed et Ahmad, 2009), les fibres de charbon actif (Wang et al., 2012), les tiges de coton (Deng et al., 2011) et les graines de papaye (Hameed, 2009).

Modèles	Paramètres	Températures (°C)				
		10	20	30	40	
Langmuir	$K_{\rm L}$ (L/mg)	1,4166	3,4000	6,0000	9,5000	
	$q_{ m max}(m mg/g)$	58,82	58,82	55,55	52,63	
	R^2	0,953	0,945	0,919	0,903	
	χ^2	66,2197	78,4221	103,0379	131,6032	
Freundlich	$K_{\rm F}({\rm mg}^{1-1/n}{\rm L}^{1/n}{\rm g}^{-1})$	23,1739	28,3791	30,4789	32,3593	
	$n_{ m F}$	2,3752	2,5773	2,6881	2,7472	
	R^2	0,992	0,994	0,991	0,977	
	χ^2	2,4320	1,9395	2,7533	5,2919	
Temkin	$A_{\mathrm{T}}\left(\mathrm{L/g}\right)$	6,6638	12,7084	17,9379	23,5350	
	B_{T}	39,5400	37,3700	35,7800	35,0000	
	R^2	0,875	0,871	0,832	0,788	
	χ^2	-83,4646	-58,6956	-29,4867	-18,5342	
Sips	$K_{\rm S} \left({\rm mg/L}\right)^{-1/{\rm n}}$	0,2870	0,3655	0,3881	0,3999	
	n _S	1,6722	1,8148	1,9417	2,0449	
	R^2	0,996	0,991	0,968	0,934	
	χ^2	13,9548	14,6812	19,5556	26,5880	

Tableau V.5. Les constantes cinétiques et de corrélations déduites des isothermes d'adsorption du BM sur les N.D.



Figure V.20. Isothermes d'adsorption selon le modèle de **(a)** Langmuir, **(b)** Freundlich, **(c)** Temkin, **(d)** Sips, **(e)** Données expérimentales (à 20 °C) pour l'adsorption du BM sur les N.D. <u>Conditions opératoires :</u> [BM] initiale = 100 mg/L; temps de contact = 2h ; pH = 5 ; concentration N.D = 1 g/L.

V.4.7. Modélisation cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en utilisant les données expérimentales obtenues dans des conditions optimisées: concentration en BM de 10 à 150 mg/L, pH libre, 20 °C et concentration de l'adsorbant 1 g/L (Figure V.16). Les modèles cinétiques testés sont ceux de pseudo-premier ordre (équations (III.13), (III.14)), pseudo-deuxième ordre (équations (III.15), (III.16), (III.17)), diffusion intra-particule (équation (III.18)) et d'Elovich (équations (III.19, III.20)). Les résultats de la modélisation et les paramètres cinétiques sont résumés dans la figure V.21 a, b, c, d et le tableau V.6. On peut observer que, les modèles cinétiques de pseudo-deuxième ordre et Elovich fournissent un excellent ajustement entre les courbes prédites et les données expérimentales pour la concentration initiale de BM à 100 mg/L (Figure V. 21e), confirmant une bonne linéarisation avec un coefficient de corrélation R^2 (~ 1,00) et (~ 0,96) (Figure V. 21b, c) et un test du chi-carré très bas χ^2 (0,06 à 0,92) et (0,00 à 0,87) pour toutes les concentrations initiales de BM, respectivement (tableau V.6). Des résultats cinétiques similaires ont également été rapportés pour l'adsorption du BM sur les tiges d'ananas (Hameed et al., 2009). A partir du tableau V.6, on peut observer également que les valeurs des taux d'adsorption initiaux h et des capacités d'adsorption q_e augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de BM, alors que les valeurs de k_2 diminuent. Cela peut être attribué à l'augmentation du gradient de concentration pour le transfert de masse (Hameed et al., 2009). Des phénomènes similaires ont été observés pour l'adsorption du BM sur d'autres matériaux adsorbants naturels (Ferrero, 2007; Chen et al., 2011).

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et d'Elovich ne peuvent identifier le mécanisme de diffusion. Par conséquent, les résultats expérimentaux cinétiques ont été ajustés par la diffusion intra-particule afin de mieux comprendre les mécanismes et les étapes de contrôle de la vitesse qui affectent la cinétique d'adsorption. La **figure V.21d** présente les courbes d'adsorption de BM sur les N.D en fonction de la racine carrée du temps à des concentrations de 10 à 150 mg/L. Il est observé que les courbes ont des doubles branches linéaires (visibles pour les concentrations élevées) qui ne passent pas par l'origine. Ceci indiquerait que la diffusion intra-particule n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse. D'autres mécanismes tels que la couche limite peuvent contrôler le processus d'adsorption (Han et al., 2011). La première branche nette est l'étape d'adsorption de surface externe ou d'adsorption instantanée. La deuxième branche atténuée est l'étape d'adsorption progressive, ou la diffusion intra-particule est contrôlée par la vitesse (Zhou et al., 2014).
Ainsi, une combinaison de mécanismes a été impliquée dans l'adsorption de BM sur les N.D. Des courbes biphasiques similaires ont été également trouvées par Doğan et al., (2009), Kushwaha et al., (2014) et Wang et al., (2012) dans l'adsorption du BM sur les coquilles de noisette, les déchets de *Daucus carota* et les fibres de charbon actif, respectivement.

Le gradient de diffusion est très important pour les processus d'adsorption et est associé à la concentration d'adsorbat dans la solution aqueuse. Par conséquent, les paramètres d'ajustement du modèle d'intra-particule de diffusion pour l'effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption ont également été déduits. Les valeurs de k_{id} , I, et de coefficient de corrélation, R² obtenues des courbes sont données dans le tableau V.6. *I*, l'interception de la branche, donne une idée de l'épaisseur de la couche limite, c'est-à-dire que, plus l'interception est grande, plus l'effet de couche limite est grand. Les valeurs résultantes de k_{id} augmentent de 0,028 à 1,263 mg/g.min^{1/2} lorsque la concentration initiale de BM augmente de 10 à 150 mg/L. Il semble qu'une augmentation de la concentration d'adsorbat entraîne une augmentation du gradient de concentration, ce qui conduit à une augmentation du taux de diffusion du BM. Il est observé aussi qu'avec l'augmentation de la concentration initiale de BM de 10 à 150 mg/L, les valeurs de l'interception I augmentent de 9,628 à 105,4. Ceci indique qu'une concentration initiale de BM plus élevée entraîne un effet de la couche limite plus fort dans le processus d'adsorption. L'augmentation de la valeur de I fournit également une mesure de l'abondance de soluté adsorbé sur la couche limite. Des effets similaires de la couche limite ont été montrés pour l'adsorption de BM sur la poudre de feuilles d'ananas (Weng et al., 2009).



Figure V.21. Cinétique d'adsorption du BM sur les N.D (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre, (c) Elovich, (d) diffusion intra-particule, (e) Données expérimentales $(C_0 = 100 \text{ mg/L}).$

<u>Conditions opératoires</u>: température = 20 °C; temps de contact = 2h; pH = 5; concentration N.D = 1 g/L.

Modèles	Paramètres	Concentrations de BM (mg/L)					
		10	25	50	100	150	
Pseudo-premier	$q_{\rm ee}({ m mg/g})$	9,93	24,38	46,40	80,62	118,54	
ordre	$q_{ m ec}(m mg/g)$	0,99	1,48	5,74	22,23	41,39	
	$k_1 (\min^{-1})$	0,0460	0,0414	0,0253	0,0368	0,0506	
	R^2	0,895	0,947	0,892	0,953	0,977	
	χ^2	1030,72	4617,17	15874,06	1964,53	11307,09	
Pseudo-deuxième	$q_{\rm ec}({\rm mg/g})$	10,00	25,00	47,61	83,33	125,00	
ordre	k_2 (g/mg.min)	0,1315	0,0457	0,0133	0,0065	0,0032	
	h (mg/g.min)	13,1578	28,5714	30,3030	45,4545	50,0000	
	R^2	0,999	1,000	0,999	0,999	0,999	
	χ^2	0,0689	0,1080	0,7205	0,0847	0,9285	
Elovich	α (mg/g.min)	10 23,0887	10 16,9847	10 10,4297	10 3,5747	10 4,1248	
	β (g/mg)	2,5773	0,7722	0,2574	0,0523	0,0391	
	R^2	0,950	0,953	0,958	0,896	0,941	
	χ^2	0,0011	0,0047	0,0205	0,8744	0,5233	
Diffusion intra-	$k_{\rm id1} ({\rm mg/g.min}^{1/2})$	0,070	0,326	0,840	6,826	8,574	
particule	$I_1 (mg/g)$	9,269	22,000	39,330	39,720	65,580	
	R^2_{1}	0,985	0,995	0,862	0,897	0,993	
	$k_{\rm id2}$ (mg/g.min ^{1/2})	0,028	0,043	0,523	1,012	1,263	
	$I_2 (\mathrm{mg/g})$	9,628	23,920	40,770	69,900	105,400	
	R^2_2	0,844	0,975	0,947	0,964	0,950	

Tableau V.6. Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du BM sur les ND.

V.4.8. Etude thermodynamique

La température présente un effet notable sur le processus d'adsorption et l'augmentation de l'adsorption avec l'élévation de la température révèle un processus endothermique (cas de cette étude) qui peut être expliqué au moyen de paramètres thermodynamiques (Hr Rehman et al., 2012; El-Sayed, 2011). Les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie standard

 ΔH° , et l'entropie standard ΔS° ont été étudiés pour trouver la nature du processus d'adsorption mais aussi pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Dans ce contexte, des expériences ont été effectuées en utilisant 100 mg/L de solution de BM à différentes températures 10, 20, 30 et 40 °C. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° sont calculées à partir des équations ((III.21) à (III.24)) et la courbe de ln K_c en fonction de 1/T (figure V.22). Le tableau V.7 montre que les valeurs de ΔG° sont positives, ce qui suggère que les réactions d'adsorption nécessitent de l'énergie pour convertir les réactifs en produits. La valeur de ΔG° détermine le taux de la réaction, le taux augmente quand ΔG° diminue, et par conséquent l'exigence d'énergie est remplie, la réaction se déroule (Dogan et al., 2009). La diminution des valeurs de ΔG° de 4.56 à 3.44 kJ/mol avec l'augmentation de la température de 283 à 313 K indique que le processus d'adsorption est devenu plus favorable aux températures élevées (Wang et al., 2012). La valeur positive de ΔS° de 0.0383 J/mol.K est due au déplacement de molécules de solvant préalablement adsorbées (Almeida et al., 2009). résultant de l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution au cours du processus d'adsorption (Belala et al., 2011 ; Guler et Sarioglu, 2013). Aussi la valeur positive de ΔS° reflète l'affinité d'adsorbant pour BM (Sartape et al., 2015 ; Vieira et al., 2012) et correspond à une augmentation du degré de liberté (ou de désordre) des espèces adsorbées (Ponnusami et al., 2008; Al-Anber et al., 2011). Tandis que la valeur positive de ΔH° (15,44 kJ/mol) confirme la nature endothermique du processus global d'adsorption. Cela signifie que lorsque la température augmente, plus d'énergie est disponible pour améliorer l'adsorption (El-Sayed, 2011). La faible valeur de ΔH° indique également que des forces de liaison physiques peuvent être impliquées dans le processus (Maurya et al., 2014). Une tendance similaire a été observée à 30, 45 et 60 °C pour l'adsorption du BM sur les feuilles de palmier dattier (Gouamid et al., 2013).



Figure V.22. La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption du BM sur les N.D. <u>Conditions opératoires</u> : [BM] initiale = 100 mg/L ; temps de contact = 2h ; pH = 5 ; concentration N.D = 1 g/L.

Tableau V.7. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur les N.D.

ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
283 K	293 K	303 K	313 K	15,4400	0,0383
4,5673	4,2265	3,7482	3,4483	-	

V.4.9. Désorption et cycles de régénération

L'étude de désorption est habituellement appliquée pour élucider davantage le mécanisme d'adsorption et pour récupérer l'adsorbant saturé en polluant (Feng et al., 2012). Dans ce contexte de régénération des N.D, toutes les expériences ont été réalisées après saturation des N.D à 1 g/L avec une solution initiale de BM à 100 mg/L, pH libre et 20 °C. Des expériences de désorption ont été menées avec différents éluants comme: eau bidistillée, HCl, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, NaCl à 0,1 M successivement et solvants organiques: éthanol et acétone à 50 %. A partir de la **figure V.23a**, on peut observer que les solutions de NaOH et de HCl indiquent les pourcentages de désorption minimum (2,8 %) et maximum (11,3 %) de BM, respectivement. La raison de la quantité minimale de désorption de colorant BM par la solution de NaOH pourrait être due à la formation d'un complexe de couleur violette entre l'éluant et le colorant BM désorbé dans la solution expérimentale et la difficulté de mesurer la concentration de colorant dans la longueur d'onde optimale de 665 nm (Daneshvar et al.,

2017). Aucune désorption n'est observée par l'eau distillée qui est considéré comme éluant de contrôle. La solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) est l'éluant le plus efficace pour désorber le BM sur les N.D par comparaison avec les autres éluants. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de nombre de sites chargés positivement sur l'adsorbant dans les conditions acides. Cet éluant a augmenté l'efficacité de désorption du colorant BM en raison de la répulsion électrostatique entre les sites chargés positivement sur les N.D et les molécules de colorant cationique (Vijayaraghayan et al., 2008). Mais aussi à l'abondance des ions H⁺ dans la solution acide et à son échange avec les ions du BM sur les N.D (Abdallah et Taha, 2012). Ceci implique que le changement d'ions est le mécanisme dominant dans le processus d'adsorption (Liu et al., 2014). Ainsi, les agents désorbants qui peuvent générer plus de cations dans la solution en particulier les ions hydrogène (H⁺) sont des éluants plus efficaces pour la désorption du colorant cationique (Daneshvar et al., 2017). A fin de tester l'usure des N.D avec le nombre de cycles de régénération, le matériau est soumis à des cycles d'adsorption-désorption avec l'acide chlorhydrique (0,1 M). La figure V.23 b montre que la régénération des N.D est possible mais non satisfaisante. La désorption maximale de BM par HCl a été obtenue à 11,26 % dans le premier cycle et à 1,63 dans le quatrième cycle, qui a indiqué que l'efficacité de désorption de BM en utilisant HCl a diminué après quelques cycles d'adsorption-désorption. La diminution de l'adsorption de BM sur les N.D avec l'augmentation du nombre de cycles de régénération est attribuée à l'usure du matériau et la perte de sites de surface d'un cycle à l'autre (Hazourli et al., 1994). Une très faible désorption du colorant suggère que la chimisorption pourrait être le principal mode d'adsorption du colorant par l'adsorbant (Namasivayam et Sumithra, 2005). Cependant, la faible valeur de ΔH° obtenue ne conforte pas cette observation. L'étude de régénération a démontré que l'efficacité d'élimination de colorant pourrait être conservée après quatre cycles d'adsorptiondésorption. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du BM sur Spirogyra sp brute et prétraité (Guler et Sarioglu, 2013).



Figure V.23. Désorption du BM en utilisant (a) différents éluants, (b) Régénération sur 4 cycles avec HCl à 0,1 M.

Références bibliographiques

Abdallah R., Taha S., (2012). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable Aspergillus fumigatus. Chem. Eng. J. 195–196: 69–76.

Acemioğlu B., (2004). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. J. Colloid Interface Sci. 274 (2) 371–379.

Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. Powder Technol. 229: 237–245.

Aksu Z., Tath A.I., Tunç Ö., (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. Chem. Eng. J. 142 (1) 23–39.

Al-Anber Z.A., Al-Anber M.A., Matouq M., Al-Ayed O., Omari N.M., (2011). Defatted Jojoba for the removal of methylene blue from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies. Desalination 276 (1–3) 169–174.

Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S., (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study. J. Hazard. Mater. 165 (1-3) 589–598.

Alkan M., Dogan M., (2003). Adsorption kinetics of Victoria blue onto perlite. Fresen. Environ. Bull. 12 (5) 418–425.

Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downs A.J., Cottet L., Mello C.A.D., (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. J. Colloid Interface Sci. 332 (1) 46–53.

Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G., (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination 271 (1–3) 80–87.

Bulut Y., Aydın H., (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination 194 (1–3) 259–267.

Cengiz S., Cavas L., (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. Bioresour. Technol. 99 (7) 2357–2363.

Chen H., Zhao J., Dai G., (2011). Silkworm exuviae – A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 186 (2–3) 1320–1327.

Daneshvar E., Vazirzadeh A., Niazi A., Kousha M., Naushad M., Bhatnagar A., (2017). Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. J. Clean. Prod. 152: 443–453. **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 Res. 46 (6) 1933–1946.

Deng H., Lu J., Li G., Zhang G., Wang X., (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chem. Eng. J. 172 (1) 326–334.

Dogan M., Abak H., Alkan M., (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. J. Hazard. Mater. 164: 172–181.

El-Sayed G.O., (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. Desalination 272 (1–3) 225–232.

Epolito W.J., Yang H., Bottomley L.A., Pavlostathis S.G., (2008). Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. J. Hazard. Mater. 160 (2–3) 594–600.

Etim U.J., Umoren S.A., Eduok U.M., (2016). Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. J. Saudi Chem. Soc. 20 (1) S67–S76.

Ezechi E.H., Kutty S.R.M., Malakahmad A., Isa M.H., (2015). Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Process Saf. Environ. Prot. 98: 16–32.

Feng Y., Zhou H., Liu G., Qiao J., Wang J., Lu H., Yang L., Wu Y., (2012). Methylene blue adsorption onto swede rape straw (Brassica napus L.) modified by tartaric acid: equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. Bioresour. Technol. 125: 138–144.

Ferrero F., (2007). Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. J. Hazard. Mater. 142 (1–2) 144–152.

Foroughi-Dahr M., Abolghasemi H., Esmaili M., Shojamoradi A., Fatoorehchi H., (2015). Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto Tea Waste. Chem. Eng. Commun. 202 (2) 181–193.

Gouamid M., Ouahrani M.R., Bensaci M.B., (2013). Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. Energy Procedia 36: 898–907.

Guler U.A., Sarioglu M., (2013). Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. J. Environ. Chem. Eng. 1 (3) 369–377.

Gupta V.K., Rastogi A., (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 163 (1) 396–402.

Hameed B.H., (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. J. Hazard. Mater. 154 (1–3) 204–212.

Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. J. Hazard. Mater. 158 (1) 65–72.

Hameed B.H., (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. J. Hazard. Mater. 162 (2–3) 939–944.

Hameed B.H., Ahmad A.A., (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. J. Hazard. Mater. 164 (2–3) 870–875.

Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A., (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 162 (1) 305–311.

Han R., Wang Y., Han P., Shi J., Yang J., Lu Y., (2006). Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. J. Hazard. Mater. B137 (1) 550–557.

Han R., Zou W., Yu W., Cheng S., Wang Y., Shi J., (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. J. Hazard. Mater. 141 (1) 156–162.

Han R., Zhang L., Song C., Zhang M., Zhu H., Zhang L., (2010). Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. Carbohydr. Polym. 79 (4) 1140–1149.

Han X., Wang W., Ma X., (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chem. Eng. J. 171: 1–8.

Hazourli S., Bonnecaze G., Astruc M., (1994). Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. Carbon 32 (3) 523–535.

Hazourli S., Bonnecaze G., Astruc M., (1996). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I: « Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles ». Environ. Technol. 17 (12) 1275–1283.

Iqbal M.J., Ashiq M.N., (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. J. Hazard. Mater. B 139 (1) 57–66.

Kumar P.S., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S., (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Desalination 261 (1–2) 52–60.

Küncek I., Sener S., (2010). Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. Ultrason. Sonochem. 17 (1) 250–257.

Kushwaha A.K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C., (2014). Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. J. Saudi Chem. Soc. 18 (3) 200–207.

Liu R.-L., Liu Y., Zhou X.-Y., Zhang Z.-Q., Zhang J., Dang F.-Q., (2014). Biomassderived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. Bioresour. Technol. 154: 138–147.

Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., (2007). Adsorption characteristics of Congo red on coal-based mesoporous activated carbon. Dyes Pigm. 74 (1) 34–40.

Low L.W., Teng T.T., Rafatullah M., Morad N., Azahari B., (2013). Adsorption Studies of Methylene Blue and Malachite Green From Aqueous Solutions by Pretreated Lignocellulosic Materials. Sep. Sci. Technol. 48 (11) 1688–1698.

Mahmoudi K., Hosni K., Hamdi N., Srasra E., (2015). Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. Korean J. Chem. Eng. 32 (2) 274–283.

Mall I.D., Srivastava V.C., Agarwal N.K., (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash–kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes Pigm. 69 (3) 210–223.

Maurya R., Ghosh T., Paliwal C., Shrivastav A., Chokshi K., Pancha I., Ghosh A., Mishra S., (2014). Biosorption of Methylene Blue by De-Oiled Algal Biomass: Equilibrium, Kinetics and Artificial Neural Network Modelling. Plos one 9 (10) 1–13.

Muthanna J., Ahmed, (2016). Preparation of activated carbons from date (Phoenix dactylifera L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. Process Saf. Environ. Prot. 102: 168–182.

Namasivayam C., Kavithal D., (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes Pigm. 54 (1) 47–58.

Namasivayam C., Sumithra S., (2005). Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. J. Environ. Manage. 74 (3) 207–215.

Newcombe G., Drikas M., (1997). Adsorption of nom onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. Carbon 35 (9) 1239–1250.

Özacar M., Şengil Ï.A., (2004). Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. Environ. Geol. 45 (6) 762–768.

Panda G.C., Das S.K., Guha A.K., (2009). Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. J. Hazard. Mater. 164 (1) 374–379.

Pavan F.A., Gushikem Y., Mazzocato A.S., Dias S.L.P., Lima E.C., (2007). Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. Dyes Pigm. 72 (2) 256–266.

Pavan F.A., Lima E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C., (2008a). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. J. Hazard. Mater. 150 (3) 703–712.

Pavan F.A., Mazzocato A.C., Gushikem Y., (2008b). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. Bioresour. Technol. 99 (8) 3162–3165.

Ponnusami V., Vikram S., Srivastava S.N., (2008). Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 152 (1) 276–286.

Ponnusami V., Gunasekar V., Srivastava S.N., (2009). Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (Delonix regia) plant leaf powder: multivariate regression analysis. J. Hazard. Mater. 169 (1–3) 119–127.

Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic, L.R, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 27. Marcel Dekker; p. 228–405.

Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Vaghetti J.C.P., Simon N.M., Calvete T., Veses R.C., (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions–Kinetic and equilibrium study. J. Hazard. Mater. 164 (2–3) 1213–1222.

Sahoo S., Uma, Banerjee S., Sharma Y.C., (2014). Application of natural clay as a potential adsorbent for the removal of a toxic dye from aqueous solutions. Desalination Water Treat. 52 (34–36) 6703–6711.

Sartape A.S., Patil S.A., Patil S.K., Salunkhe S.T., Kolekar S.S., (2015). Mahogany fruit shell: a new low-cost adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. Desalination Water Treat. 53 (1) 99–108.

Shen Y.-S., Wang S.-L., Tzou Y.-M., Yan Y.-Y., Kuan W.-H., (2012). Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. Bioresour. Technol. 104: 165–172.

Somasekhara Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Varada Reddy A., (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. J. Hazard. Mater. 203–204: 118–127.

Tor A., Cengeloglu Y., (2006). Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. J. Hazard. Mater. B. 138 (2) 409–415.

Ur Rehman M.S., Kim I., Han J.-I., (2012). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. Carbohydr. Polym. 90 (3) 1314–1322.

Vieira S.S., Magriotis Z.M., Santos N.A.V., Cardoso M.D.G., Saczk A.A., (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. Chem. Eng. J. 183: 152–161.

Vijayaraghavan K., Lee M.W., Yun Y.-S., (2008). A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique. Bioresour. Technol. 99 (13) 5778–5785.

Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chem. Eng. J. 148 (2–3) 354–364.

Wang L., Wang A., (2008). Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. J. Hazard. Mater. 160 (1) 173–180.

Wang X.S., Zhou Y., Jiang Y., Sun C., (2008). The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. J. Hazard. Mater. 157 (2–3) 374–385.

Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination 254 (1–3) 68–74.

Wang L., Huang Z., Zhang M., Chai B., (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. Chem. Eng. J. 189–190: 168–174.

Weng C.-H., Lin Y.-T., Tzeng T.-W., (2009). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. J. Hazard. Mater. 170 (1) 417–424.

Xi Y., Shen Y.F., Yang F., Yang G.Y., Liu C., Zhang Z., Zhu D.H., (2013). Removal of azo dye from aqueous solution by a new biosorbent prepared with Aspergillus nidulans cultured in tobacco wastewater. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44 (5) 815–820.

Zeng L.X., Chen Y.F., Zhang Q.Y., Kang Y., Luo J.W., (2014). Adsorption of congo red by cross-linked chitosan resins. Desalination and Water Treat. 52 (40–42) 7733–7742.

Zhang Z., Moghaddam L., O'Hara I.M., Doherty W.O.S., (2011). Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. Chem. Eng. J. 178: 122–128.

Zhou L., Huang J., He B., Zhang F., Li H., (2014). Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. Carbohydr. Polym. 101: 574–581.

CHAPITRE VI : RESULTATS COMPARATIFS ET MECANISMES

VI.1. Récapitulatifs des résultats obtenus sur l'adsorption des colorants étudiés

Les noyaux de dattes valorisés dans cette étude ont montré une capacité d'adsorption relativement élevée de (18,70 mg/g pour le RC et 80,62 mg/g pour le BM). Comparativement à d'autres travaux (**tableau VI.1**), les N.D confirment leurs compétitivités et par conséquent peuvent être appliqués comme biosorbant potentiel et à faible coût pour l'élimination du RC et du BM à partir d'une solution aqueuse. Cependant, ce type de traitement génère dans tous les cas une boue contenant l'adsorbant, le colorant fixé et d'autres ajouts chimiques. Cela constitue un inconvénient majeur de l'utilisation de cette technique d'adsorption. Le couplage avec des techniques électrochimiques est un exemple d'alternative innovante pour résoudre ce problème (Hazourli et al., 1996 ; Cherifi et al., 2015).

Tableau VI.1. Comparaison de l'adsorption des colorants étudiés sur les noyaux de dattes (C.A: concentration d'adsorbant, t : temps, T : température, N.D : noyaux de dattes, N.D.A : noyaux de dattes activée).

Colorants	Capacité d'adsorption	Conditions Opératoires	Isotherme	Cinétique	Thermodynamique	Références
	Q _{max} (mg/g)		adaptée			
	105 (N.D.A)	pH = 5,5–6,5 ; t = 24 h ; T = 25 °C;	Langmuir et	Pseudo-deuxième ordre	-	Belhachemia et
		C.A = 1g/L, [RC] = 100 mg/L	Redlich-			Addoun, (2012)
			Peterson			
Rouge	61,72 (N.D)	pH = 2; T = 55 °C; t = 120 min;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Spontané, Endothermique	Pathania et al.,
Congo		C.A = 60 mg/L ; [RC] =20 mg/L				(2016)
	18,70 à pH libre	pH = 6,5 ; T= 20 °C ; t= 120 min;	Freundlich	Pseudo-deuxième ordre,	Spontané, Endothermique	Cette étude
	69,81 à pH= 2	C.A = 1 g/L ; [RC]=100 mg/L		Elovich		
	277,80 (N.D)	$pH = 4$; $T= 20 \circ C$; $t = 72 h$;	Freundlich	-	-	Al-Ghouti et al.,
		C.A = 1 g/L; [BM] =100 mg/L				(2010)
	259,25 (N.D.A)	$pH = 7$; $T = 30 \circ C$; $t = 4,5 h$;	Sips	Pseudo-deuxième ordre	Spontané, Endothermique	Theydan et
		C.A= 0,5 g/L ; [BM] = 450 mg/L				Ahmed, (2012)
Bleu de	515,46 (N.D.A)	pH = 5,57 ; T= 50 °C ; t= 60 min;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	-	El Messaoudi et
Méthylène		C.A=1 g/L; [BM] = 800 mg/L				al., (2016)
	485,44 (N.D.A)	pH = 7,64; T= 20 °C; t= 4,5 h;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	-	Abbas et
		C.A= 0,5 g/L ; [BM] = 450 mg/L				Ahmed, (2016)
	316,11 (N.D.A)	T = 30 °C; C.A= 1 g/L;	Langmuir	-	-	Foo et Hameed,
		[BM]= 50-500 mg/L				(2011)

Chapitre VI

Tableau VI.1. (Suite)

Colorants	Capacité d'adsorption	Conditions Opératoires	Isotherme	Cinétique	Thermodynamique	Références
	Q _{max} (mg/g)		adaptée			
Bleu de Méthylène	398,19 (N.D.A)	pH = 7 ; T = 30 °C ; t = 4,5 h;	Sips	Pseudo-deuxième ordre	-	Ahmed et
		C.A = 0.5 g/L; [BM]= 450 mg/L				Theydan, (2012a)
	357,1 (N.D.A)	pH = 4; $T = 20 °C$; $t = 72 h$;	Langmuir	-	-	Al-Ghouti et al.,
		C.A = 1 g/L ; [BM] = 100 mg/L				(2013)
	43,47 (N.D)	pH = 6,3 ; T = 70 °C ; t = 240 min ;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Spontané,	Belala et al.,
		C.A = 10 g/L ; [BM] = 70 - 700			Endothermique	(2011)
		mg/L				
	455 (N.D.A)	pH = 9; $T = 25 °C$; $t = 4 h$;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	-	Mahmoudi et al.,
	42,5 (N.D)	C.A = 4 g/L; [BM] = 0-1000 mg/L				(2015)
	80,29 (N.D)	pH = 8 ; T = 25 °C ; t = 4 h;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	-	Banat et al.,
	12,94 (N.D.A)	C.A = 5 mg/ml; [BM] = 20 - 400				(2003)
	17,27 (N.D.A)	mg/L				
	478,32 (N.D.A)	pH = 8 ; T = 24 °C ; t = 120 min ;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Spontané,	Asgari et al.,
		C.A=1 g/L ; [BM] = 50 - 400 mg/L			Endothermique	(2014)
	381,79 (N.D.A)	pH = 7; T = 50 °C; t = 4,5 h;	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Spontané,	Ahmed et
	255,32 (N.D.A)	C.A= 0,5 g/L; [BM]= 50-450 mg/L			Endothermique	Theydan, (2012b)
	80,62 à pH libre	pH = 5 ; T= 20 °C ; t= 120 min ;	Freundlich	Pseudo-deuxième ordre,	Spontané,	Cette étude
	98,83 à pH= 11	C.A=1g/L ; [BM] =100 mg/L		Elovich	Endothermique	

VI.2. Mécanismes

Comprendre les mécanismes de l'adsorption des colorants étudiés sur la surface de N.D est essentiel pour cerner les origines et les phénomènes liés à l'efficacité d'adsorption. Cette efficacité de l'adsorption résulte:

(i) du caractère spécifique du soluté par rapport au solvant (c'est-à-dire la solubilité) et,

(ii) de l'affinité spécifique du soluté pour le solide. Ce type d'attraction peut être principalement électrique (van der Waals) ou de nature chimique. D'autre part, les paramètres influents sur l'adsorption en solution peuvent varier l'efficacité du procédé. Parmi ces paramètres, on peut citer la concentration du soluté, la température en solution, les ions en solution mais aussi le pH qui joue un rôle fondamental et clé dans les phénomènes d'adsorption.

Pour un adsorbant donné, les sites actifs ou fonctions de surface, sont souvent sollicitées pour discuter l'adsorption. Les N.D qui sont des matériaux ligno-cellulosiques contenant la lignine, l'hémicellulose et la cellulose, sont pourvus de ces sites mais surtout dans ces deux dernières composantes. La lignine agit comme une matrice de cimentation entre la cellulose et l'hémicellulose. Les fonctions peuvent être des hydroxyles, éthers et carbonyles (El-Hendawy, 2006). La présence de ces groupes sur la surface du N.D influence sensiblement l'adsorption des colorants étudiés sur les N.D. Cependant, l'adsorption ne peut pas être expliquée uniquement sur la base de propriétés physiques d'attraction et de répulsion à la surface de l'adsorbant mais aussi par la complexation, ou à la liaison hydrogène (Al-Ghouti et al., 2003).

VI.2.1. Les mécanismes d'adsorption proposés pour le Bleu de Méthylène

Deux mécanismes peuvent être proposés pour l'adsorption du BM sur les N.D, la liaison hydrogène et l'attraction électrostatique. Il a été montré que le BM est adsorbé de manière adéquate pour un pH entre 2 et 12, ce qui peut être dû à la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles sur la surface du N.D et les atomes d'azote du BM. Les représentations schématiques (**figure VI.1** et **VI.2**) proposées par Al-Ghouti et al., (2010) et Mahmoudi et al., (2015), respectivement, conviendraient à notre choix de mécanisme. Aussi, Kaewprasit et al., (1998) ont étudié l'adsorption du BM sur les fibres de coton (structure cellulosique). Ils ont supposé que l'adsorption complète du BM se fait en monocouche sur la surface des fibres de coton, en formant une liaison hydrogène entre la surface de la fibre de coton et l'azote et le soufre des molécules du BM.

De plus, dans les études de désorption, l'adsorption de BM sur les N.D conduit à la formation d'une liaison chimique stable entre la surface de N.D et les molécules du BM, ce qui a empêché l'élution des molécules de colorant de la surface de N.D. Cependant, une quantité non satisfaisante de BM a été éluée (~ 11,26 mg/g) avec l'acide chlorhydrique (0,1 M), ce qui suggère qu'une faible liaison hydrogène est formée entre les molécules de BM et la surface de N.D. Néanmoins, selon Krysztafkiewicz et al., (2002), une grande quantité de colorant adsorbé a été liée par la formation de fortes liaisons chimiques de types ioniques.



Figure VI.1. Représentation schématique de la liaison d'hydrogène entre les atomes d'azote du BM et les groupes hydroxyles sur la surface du N.D (Al-Ghouti et al., 2010).



Figure VI.2. Représentation schématique de la liaison d'hydrogène entre les atomes d'azote du BM et les groupes hydroxyles sur la surface du N.D (Mahmoudi et al., 2015).

Pour ce qui est de la seconde proposition de mécanisme électrostatique d'adsorption du BM sur les N.D, il y a plusieurs arguments pour l'affirmer. C'est-à-dire que le biosorbant chargé négativement par la présence de carboxylates (R-COO⁻) et phénoxydes (Ph-O⁻) à des pH \geq 5,10 devrait attirer le BM chargé positivement (**figure VI.3**) (Al-Ghouti et al., 2010). Les résultats de désorption confirment l'attraction électrostatique entre le biosorbant et le BM. Pour initier le processus d'adsorption, le pH de la solution doit être \geq 5,10, afin d'éliminer le proton des acides carboxyliques présents sur la surface du biosorbant. La deuxième étape, c'est l'attraction électrostatique du BM chargé positivement avec le biosorbant chargé négativement (pH \geq 5,10). La régénération du biosorbant saturé en BM a été menée en utilisant l'acide chlorhydrique (0,1 M) (étape 3). Ces étapes sont bien représentées et d'une manière similaire par le schéma (**figure VI.4**) proposé par Pavan et al., (2008) dans l'adsorption du BM sur les déchets de fruits de la passion jaune.



Figure VI.3. Représentation schématique de l'attraction électrostatique entre le BM et la surfaces du N.D (Al-Ghouti et al., 2010).



Figure VI.4. Représentation schématique de l'attraction électrostatique entre le BM et la surfaces du N.D (Pavan et al., 2008).

VI.2.2. Les mécanismes d'adsorption proposés pour le Rouge Congo

L'adsorption du RC sur les N.D peut être expliquée par des interactions électrostatiques de van der Waals, de la liaison d'hydrogène et des interactions d'hydrophobes-hydrophobes. Ces interactions peuvent se passer comme suit :

(i) En milieu acide, la protonation des groupes phénoliques (Ph-OH) et carboxyliques (-COOH) présents à la surface de N.D conduit toujours à la formation des groupes acides stables. Étant donné que le pH_{pcz} de l'adsorbant est de 5,10 (**figure V.1**), en dessous duquel la surface de l'adsorbant est positive, alors l'adsorption de RC est favorisée. Il résulte l'interaction électrostatique entre les groupes SO_3^- chargés négativement de colorant anioniques, et les groupes actifs de surface de l'adsorbant, chargés positivement.

(ii) La formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle **O**–**H** du N.D et les groupes amine **N**–**H** de molécules de colorant.

(iii) Interaction hydrophobe-hydrophobe entre les parties hydrophobes de RC et N.D (Newcombe et Drikas, 1997).

Wang et Wang, (2008) ont rapporté également que les groupes NH₂, -N=N-, -HN-N= et -SO₃ de RC sont impliqués dans l'adsorption. Ces interactions électrostatiques sont bien résumées dans le mécanisme proposé par Ahmad et Kumar, (2010) pour l'adsorption du RC sur le charbon des coquilles de bael (**figure VI.5**).



Figure VI.5. Mécanisme d'adsorption du RC sur le charbon des coquilles de bael (a) à pH \leq 5,10 et (b) à pH \geq 5,10 (Ahmad et Kumar, 2010).

Références bibliographiques

Abbas A.F., Ahmed M.J, (2016). Mesoporous activated carbon from date stones (Phoenix dactylifera L.) by one-step microwave assisted K_2CO_3 pyrolysis. J. Water Process Eng. 9: 201–207.

Ahmad R., Kumar R., (2010). Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci. 257 (5) 1628–1633.

Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012a). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilib. 317: 9–14.

Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012b). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. Powder Technol. 229: 237–245.

Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. J. Environ. Manage. 69 (3) 229–238.

Al-Ghouti M.A., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G., Ahmad M.N.M., (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. J. Hazard. Mater. 176 (1–3) 510–520.

Al-Ghouti M.A., Hawari A., Khraisheh M., (2013). A solid-phase extractant based on microemulsion modified date pits for toxic pollutants. J. Environ. Manage. 130: 80–89.

Asgari G., Ramavandi B., Sahebi S., (2014). Removal of a cationic dye from wastewater during purification by *Phoenix dactylifera*. Desalination Water Treat. 52 (37–39) 7354–7365.

Ashour S.S., (2010). Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits. J. Saudi Chem. Soc. 14 (1) 47–53.

Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L., (2003). Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. Process Biochem. 39 (2) 193–202.

Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G., (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination 271 (1–3) 80–87.

Belhachemia M., Addoun F., (2012). Adsorption of Congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium. Desalination Water Treat. 37 (1–3) 122–129.

Cherifi M., Hazourli S., Pontvianne S., Lapicque F., Leclerc J.P., (2015). Electrokinetic removal of aluminum and chromium from industrial wastewater electrocoagulation treatment sludge. Desalination Water Treat. 57 (39) 1–16.

El-Hendawy A.A., (2006). Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. J. Anal. Appl. Pyrolysis 75 (2) 159–166.

El Messaoudi N., El Khomri M., Bentahar S., Dbik A., Lacherai A., Bakiz B., (2016). Evaluation of performance of chemically treated date stones: Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 67: 244–253.

Foo K.Y., Hameed B.H., (2011). Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. Chem. Eng. J. 170 (1) 338–341.

Hazourli S., Bonnecaze G., Astruc M., (1996). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I : « Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles ». Environ. Technol. 17: 1275–1283.

Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P., (1998). Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement. Part I: methodology. J. Cott. Sci. 2 (4) 164–173.

Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T., (2002). Adsorption of dyes on a silica surface. Appl. Surf. Sci. 199 (1–4) 31–39.

Mahmoudi K., Hosni K., Hamdi N., Srasra E., (2015). Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. Korean J. Chem. Eng. 32 (2) 274–283.

Newcombe G., Drikas M., (1997). Adsorption of nom onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. Carbon 35 (9) 1239–1250.

Pathania D., Sharma A., Siddiqi Z.-M., (2016). Removal of Congo red dye from aqueous system using Phoenix dactylifera seeds. J. Mol. Liq. 219: 359–367.

Pavan F.A., Lima E.C., Dias S.L.P., Mazzocato A.C., (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. J. Hazard. Mater. 150 (3) 703–712.

Reddy K.S.K., Al Shoaibi A., Srinivasakannan C., (2012). A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. New Carbon Mater. 27 (5) 344–351.

Theydan S.K., Ahmed M.J., (2012). Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. J. Ana. Appl. Pyrolysis 97: 116–122.

Wang L., Wang A., (2008). Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. J. Hazard. Mater. 160 (1) 173–180.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de valoriser un matériau ligno-cellulosique local en l'occurrence les noyaux de dattes brutes (N.D) pour l'adsorption des colorants RC et BM à partir d'une solution aqueuse a été atteint. Cet objectif a nécessité une caractérisation préalable des N.D suivi des essais d'adsorption. Pour la caractérisation, il a été montré que les N.D sont bien lignocellulosique, avec une teneur en métaux lourds très faible, une surface spécifique BET faible $(1,2 \text{ m}^2/\text{g})$ mais riche en sites actifs essentiellement acides (3,3 méq/g). Le spectre IR confirme la présence des sites actifs de surface. L'image MEB a montré que la surface est irrégulière et poreuse. L'analyse DRX a révélé que N.D est amorphe. Au vu des résultats de cette caractérisation physico-chimique et de surface du matériau, cela prédit son emploi en adsorption du RC et du BM des solutions aqueuses, concurrençant ainsi le charbon actif employé fréquemment en traitement des eaux. Les essais d'adsorption, ont montré que le maximum d'adsorption est obtenu dans les conditions optimisées suivantes : une concentration initiale de colorant 100 mg/L, un pH 2 pour le RC, pH 5 pour le BM, un temps de contact à l'équilibre de 120 min, une température de 20 °C et une concentration de N.D à 1 g/L. La capacité d'adsorption obtenue dans ces conditions est de 69,81 mg/g pour le RC et de 93,47 mg/g pour le BM. L'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse de colorant avec CaCl₂ à 0,05 M augmente davantage la capacité d'adsorption jusqu'à 99,42 mg/g pour le RC mais diminue pour le BM jusqu'à 50 mg/g. Les données expérimentales ont été interprétées de manière adéquate par l'isotherme de Freundlich et la cinétique du pseudodeuxième ordre et d'Elovich. L'ajustement des modèles a été confirmé par les valeurs requises du test du Chi-carré (χ^2) et du coefficient de corrélation R^2 . L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption est endothermique et non spontané pour les températures testées. Les tests de cycles d'adsorption-désorption montrent que les N.D ne peuvent pas être utilisés plusieurs fois à cause de leur usure et que le meilleur éluent de régénération pour le RC est l'acétone et le HCl pour le BM. Sur la base de ces résultats, il peut être conclu que les ND peuvent être employés comme adsorbant potentiel à faible coût en respectant les critères environnementaux de développement durable. En perspective, il serait intéressant d'aborder autrement la partie régénération des ND en utilisant d'autres solvants organiques sous d'autres conditions opératoires telle que la variation de la température d'élution. Il serait intéressant aussi de continuer à tester d'autres colorants ayant un potentiel attractif sur la surface des N.D pour en dresser une liste des colorants traités par ce biosorbant.

RESUMES

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser un matériau ligno-cellulosique local en l'occurrence les noyaux de dattes brutes (N.D) en tant qu'adsorbant à faible coût pour l'adsorption d'un colorant anionique le Rouge Congo (RC) et d'un colorant cationique le Bleu de Méthylène (BM) à partir d'une solution aqueuse. La caractérisation structurale et texturale de ce matériau, a montré son aptitude à éliminer des substances polluantes de la solution aqueuse. L'application des N.D en adsorption a été menée en batch dans les conditions optimisées suivantes : une concentration initiale en colorant de 100 mg/L, temps de contact à l'équilibre de 120 min, une température de 20 °C, un pH 2 pour le RC, pH 5 pour le BM et une concentration des N.D de 1 g/L. Pour le RC et le BM respectivement, la capacité d'adsorption correspondant à ces conditions est d'environ 69,81 mg/g et 93,47 mg/g et peut atteindre 99,42 mg/g et 50 mg/g en augmentant la force ionique de la solution de colorant par du CaCl₂ 0.05 M. Ces résultats expérimentaux, sont bien modélisés en adsorption par l'isotherme de Freundlich et en cinétique par les modèles du pseudo-deuxième ordre et d'Elovich. L'ajustement des modèles a été confirmé par les faibles valeurs du test Chi-carré (χ^2) et du coefficient de corrélation R^2 près de l'unité. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est endothermique et non spontané pour les températures étudiées. Les tests d'adsorption-désorption ou de régénération ont montré que les N.D présentent l'inconvénient de la perte d'efficacité ou usure, comme la majorité des matériaux adsorbants. Sur la base de tous ces résultats, les N.D pourraient être utilisés comme un adsorbant potentiellement efficace à faible coût et répondant aux critères environnementaux de développement durable.

Mots-clés: Adsorption; Rouge Congo; Bleu de Méthylène ; Noyaux de dattes; Modélisation.

Abstract

The objective of this study is to valorize a local lingo-cellulosic material in this case the raw date pits (D.P) as a low cost adsorbent for the adsorption of an anionic dye Congo Red (CR) and a cationic dye Methylene Blue (MB) from an aqueous solution. The structural and textural characterization of this material has shown its ability to remove polluting substances from the aqueous solution. The application of the D.P in adsorption was carried out in batch under the following optimized conditions: initial dye concentration 100 mg/L, contact time at equilibrium 120 min, temperature 20 °C, pH 2 for CR, pH 5 for MB and concentration of D.P 1 g/L. For CR and MB respectively, the adsorption capacity corresponding to these conditions is approximately 69.81 mg/g and 93.47 mg/g and could reach 99.42 mg/g and 50 mg/g by increasing the ionic strength of the dye solution with 0.05 M CaCl₂. These experimental results are well modeled in adsorption by the Freundlich isotherm and in kinetics by the pseudo-second-order and Elovich models. The adjustment of the models was confirmed by the low values of the Chi-square (χ^2) test and the correlation coefficient R^2 near the unity. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is endothermic and not spontaneous for the temperatures studied. The tests of adsorption-desorption or regeneration showed that D.P has the disadvantage of the loss of efficiency or wear, like the majority of adsorbent materials. On the basis of all these results, D.P could be used as a potentially effective adsorbent at low cost and meeting the environmental criteria of sustainable development.

Keywords: Adsorption; Congo red; Methylene Blue; Date pits; Modeling.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تثمين مادة Ligno-cellulosique محلية في هذه الحالة نوى التمر الخام كمدمص قليل التكلفة لإدمصاص صبغة أنيونية أحمر الكونغو و صبغة كاتيونية أزرق الميثيلين من محلول مائي. وقد أظهر التوصيف البنيوي والنسبي لهذه المادة قدرته على إزالة الملوثات من المحلول المائي. تم تنفيذ تطبيق إدمصاص نوى التمر في دفعة في ظل والنسبي لهذه المادة قدرته على إزالة الملوثات من المحلول المائي. تم تنفيذ تطبيق إدمصاص نوى التمر في دفعة في ظل الطروف الأمثل التالية: تركيز الصبغة الأولي 100 ملغ/لتر، وقت الاتصال عند التوازن 120 دقيقة ، درجة الحرارة 20 الظروف الأمثل التالية: تركيز الصبغة الأولي 100 ملغ/لتر، وقت الاتصال عند التوازن 120 دقيقة ، درجة الحرارة 20 درجة مئوية ، درجة الحموضة 5.0 لأزرق الميثيلين وتركيز نوى التمر 1 غرام/لتر. بالنسبة للاحمر الكونغو و أزرق الميثيلين على التوالي ، تبلغ قدرة الإدمصاص المناظرة لهذه الظروف حوالي غرام/لتر. بالنسبة للاحمر الكونغو و أزرق الميثيلين على التوالي ، تبلغ قدرة الإدمصاص المناظرة لهذه الطروف حوالي فرام/لتر. بالنسبة للاحمر الكونغو و أزرق الميثيلين على التوالي ، تبلغ قدرة الإدمصاص المناظرة لهذه الظروف حوالي فرام/لتر. بالنسبة للاحمر الكونغو و أزرق الميثيلين على التوالي ، تبلغ قدرة الإدمصاص المناظرة لهذه الظروف حوالي بواسطة كلوريد الكالسيوم 20.0 مول/لتر. تم تصميم هذه النتائج التجريبية بشكل جيد في الإدمصاص عن طريق نموذج الواسطة كلوريد الكالسيوم 20.0 مول/لتر. تم تصميم هذه النتائج التجريبية بشكل جيد في الإدمصاص عن طريق نموذج بواسطة القيم المنخفضة لاختبار (2x) في 200 ملغ/غ و 300 ملغ/غ و 300 مول/لتر. تم تصميم هذه النتائج التجريبية بشكل جيد في الإدمصاص عن طريق نموذج بواسطة القيم المنخفضة لاختبار (2x) كافية ألماذ الارتباط (2x) مالغان الارتباط (2x) مالغان العوزة الماذج وافق النماذج وافق النماذي واسطة القيم الديناميكية الحرارية إلى أن بولي النماذي وي القيم المنخفضة لاختبار (2x) معامل الارتباط (2x) ما 30.0 مول الديناميكية الحرارية إلى أن مون عال بولي الارتباط (2x) ما 30.0 مول الديناميكية الحرارية إلى أن مول الماذي وي التمر لها عيوب فقدان الكفاءة أو الرداءة ، مثل غاليبة المواد المدوسة. وقد أظهرت اخيناميكية الحرارية إلى أن نوى التمر لها عيوب فقدان الكفاءة أو الرداءة ، مثل غاليبة المواد المدمصة. على أسم

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص، أحمر الكونغو، أزرق الميثيلين ، نوى التمر، النمذجة.

PUBLICATION

Performance Study of a Low-cost Adsorbent—Raw Date Pits—for Removal of Azo Dye in Aqueous Solution

Hachani Rahima^{*}, Hazourli Sabir, Nouacer Sana, Khelaifia Fatma Zohra, Nait Merzoug Nesrine

ABSTRACT: The feasibility of using natural waste (raw date pits) as a low-cost adsorbent for the adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solution has been investigated. Adsorption optimized conditions were obtained at low dose 1 g/ L, initial dye concentration 100 mg/L, pH 2, equilibrium contact time 120 min, and temperature 20 °C. The corresponding adsorption capacity was around 70 mg/g and could reach 150 mg/g by increasing the ionic strength of the dye solution (0.05 M CaCl₂). These results are well modeled by Freundlich isotherm and kinetics study followed by pseudo second-order model. Thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is endothermic and not spontaneous. The tests of desorptionregeneration showed that the studied adsorbent has the disadvantage of the loss of efficiency at its reuse but this is offset by its abundance. Based on these results, it can be used as competitive material for the removal of dyes. Water Environ. Res., 89, 827 (2017).

KEYWORDS: Adsorption; Congo red; Raw date pits; Lignocellulosic material; Modeling

doi:10.2175/106143017X14902968254863

Introduction

Dyes have been widely used in textile, paper, rubber, plastics, leather, cosmetic, pharmaceutical, and food industries, which generates large amounts of colored wastewater every year and poses serious environmental problems for natural streams, rivers and consequently on public health (Hu et al., 2010). Therefore, it is extremely important to remove the dyes from wastewater before being discharging it into natural water. Various techniques of treatment, such as photocatalyst degradation (Sun et al., 2008), biodegradation (Kapdan and Ozturk, 2005), bioelectrochemical system (Kong et al., 2013), chemical oxidation (Neamtu et al., 2004), sonochemical degradation (Abbasi and Asl, 2008), electrocoagulation (Phalakornkule et al., 2010), membrane separation (Ciardelli et al., 2000) and adsorption (Ezechi et al., 2015) have been generally employed for color removal in natural water and wastewater. However, it has been found that adsorption technique is another easy alternative processing application, and inexpensive to remove dyes from water (Gupta and Suhas, 2009). In this case the choice of adsorbent material is important in the effectiveness of treatment. In many industrial activities, the activated carbon is preferred (Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2007) but due to the high cost of use and regeneration, a number of non-conventional, industrial (Sayğılı and Güzel, 2015) and agricultural wastes (Gupta and Suhas, 2009) are used as adsorbents to reduce costs of treatment and for sustainable development. The biomaterial raw date pits (R.D.P) selected in this study, is also used in adsorption (Banat et al., 2003). It is described as one of the best candidates among the agricultural wastes because they are cheap and quite abundant, especially in Mediterranean and Middle East countries (Ahmed and Theydan, 2012). The world production of dates is estimated at 6.7 million tonnes (year 2004); Algeria produces 450,000 tonnes per year (Akhrib et al., 2013). In the present work, natural R.D.P were applied for the removal of Congo red in aqueous solution. The performance and the possible reuse of this bioadsorbent were investigated. The choice of Congo red is motivated by the fact that it is highly studied as a model molecule to represent the anionic textile dyes. Congo red has a high solubility in aqueous solution, but hardly biodegradable. It is used in various industries and is often found in wastewater thus polluting the aquatic environment (Chatterjee et al., 2010). Currently, there is no international legislation limiting the maximum permissible concentration in the different waters. However, it is toxic at low doses; the LD50 value in rat

Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Chemistry department, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, Bp12, 23000, Annaba, Algeria.

^{*} Corresponding author: HACHANI Rahima, Chemistry Department, Badji-Mokhtar University, Bp12, 23000 Annaba, Algeria, E-mail address: hachanirahima@yahoo.fr.

is 200 mg/kg (Azadeh et al., 2013). In the majority of work on the adsorption of Congo red on adsorbent materials, the concentration range studied is between 20 and 200 mg/L. However, the Congo red concentration never exceeded the 1000 mg/L (Vimonsesa et al., 2009). To better understand the adsorptive capacity of R.D.P, it has been necessary to use different characterizations as BET surface area, elemental analysis, and surface functional groups. The effect of Congo red initial concentration, contact time, pH of the solution, temperature and ionic strength was studied for the optimization of the process of adsorption of Congo red in aqueous solution. The conventional isotherm, kinetic and thermodynamics models were considered for the experimental data. Finally, desorption and regeneration studies were carried, to justify the possibility to reuse the biomaterial.

Materials and methods

Adsorbate. The Congo red [1-naphthalensulfonic acid, 3,3-(4,4-biphenylenebis (azo))bis(4-amino) disodium salt] used in this study was supplied by Biochem. Stock solution of Congo red (1000 mg/L) was prepared by dissolving the required quantity of the dye in double-distilled water. Experimental dye solution was prepared by diluting the stock solution with suitable volume of double-distilled water to the desired concentration. The pH of solution was maintained at a desired value by adding 0.1 M NaOH or HCl.

Preparation and characterization of bioadsorbent. The raw date pits were collected from Oued-souf (Algeria), a region full of palm trees; they were washed by double-distilled water for several times to remove all dust. After that, the material was dried at 105 °C for 24 h to evaporate the humidity. The dry R.D.P is milled with a grinder (Janke and Kunkel IKA labortechnik) until obtaining a powder of 1 mm in diameter used for adsorption tests. Before each test, it is necessary to be careful to put the material in the etuve until constant weight then in the desiccator. The physico-chemical and structural properties of RDP can be found in our article (Khelaifia et al., 2016). The major characteristics are: a surface area = $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, total pore volume = $0.02 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ and point of zero charge = 5.10. Chemical analysis: C: 42.31%; O: 46.36%; H: 6.73%; N: 0.98%; cellulose: 18.32% and lignin: 23.30%. The total acidity titration gives 3.304 még g^{-1} .

Adsorption experiment. The adsorption study was carried out in batch system. The influence of several important parameters was conducted under the following operating conditions: the initial concentration of Congo red (10–150 mg/ L), initial pH (1–12), temperature (10–40 °C) and ionic strength with NaCl or CaCl₂ at a concentration of 0.05 to 0.5 M. For all experiments the dose was fixed at 1 g/L of R.D.P, and mixed with 50 mL of synthetic Congo red solution of desired concentration in 100 mL beakers. This mixture was agitated in thermoregulated bath at a constant speed of 200 rpm for 120 min of contact time. After adsorption equilibrium, the sample was filtered and residual Congo red concentration was determined by UV/Vis absorption spectrophotometer (Jenway 6405) at 500 nm. The adsorption capacity (q_e) of R.D.P for Congo red was calculated according to eq 1.

$$q_{\rm e} = \frac{(C_0 - C_{\rm e}).V}{m} \tag{1}$$

Where, C_o and C_e are the initial and equilibrium concentrations (mg/L), respectively of Congo red in solution, *V* is the volume of the solution (L), and *m* is the weight (g) of the adsorbent. Kinetic models (pseudo-first order (Lagergren, 1898) and pseudo-second-order (Ho and McKay, 1999)) and adsorption isotherms (Langmuir (Langmuir, 1918) Freundlich (Freundlich, 1906), Temkin (Temkin and Pyzhev, 1940) and Sips (Sips, 1948)) were applied for validating the experimental results. In order to confirm the best-fit isotherms and kinetic models for the adsorption system, it is needed to analyze the data set using the Chi-square ², combined with the values of the determined coefficient (R^2). The Chi-square χ^2 can be represented by eq 2 (Ho, 2004).

$$\chi^2 = \sum \frac{\left(q_{ee} - q_{ec}\right)^2}{q_{ec}} \tag{2}$$

Where q_{ee} is the equilibrium capacity of the adsorbent obtained from experiment (mg/g), and q_{ec} is the calculated equilibrium capacity according to the dynamic model (mg/g). A low value of ² indicates that experimental data fit better to the value from the model.

Results and Discussion

Effect of initial dye concentration and contact time on adsorption. The bioadsorption process depends greatly of the initial dye concentration and contact time. They allow us to understand the adsorption kinetics of a process. The experiment was conducted keeping constant the R.D.P dosage 1 g/L, at room temperature 20 °C and free pH of Congo red solution \sim 6.50 .The initial concentration of Congo red and the contact time are varied from 10 to 150 mg/L and from 0 to 120 min respectively. Results indicate that the uptake of Congo red dye on R.D.P was very fast at the beginning (first 5 min) and then continued to increase until reaching equilibrium after 30 to 120 min Figure 1. For the following experiments, the equilibrium time was taken to 120 min to be sure that the adsorption equilibrium is reached. This contact time is similar to that reported by other authors (Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2007). At equilibrium, the adsorption capacity increased from 3 to 24 mg/g when the initial concentration of Congo red increases from 10 to 150 mg/L. Such behavior is typical of the presence of several adsorption sites available on the R.D.P surface in the initial phase of the reaction, which becomes progressively saturated of Congo red with increasing contact time. Özacar and Sengil (Özacar and Sengil, 2004) reported the same explication for the adsorption of disperse dyes onto alunite.

Effect of pH. The pH is one of the parameters that most influences the process of adsorption. For dyes adsorption, the solution pH would affect both the structural stability of the dye molecule and the superficial charge of the adsorbent (Ahmed and Theydan, 2012). The effect of the initial pH of the solution on the Congo red adsorption by R.D.P was studied by varying the pH from 1 to 12 keeping constant the other operating



Figure 1—Effect of contact time and initial concentration on the adsorption of Congo red onto R.D.P. (----) 10 mg/L, (----) 25 mg/L, (----) 50 mg/L, (----) 100 mg/L, (----) 150 mg/L.

parameters (initial concentration Congo red 100 mg/L, temperature 20 °C, contact time 120 min and adsorbent dosage 1 g/L). Figure 2a clearly indicates that the adsorption capacity decreased from 100 to 1 mg/g with increasing pH from 1 to 12. In addition, the pH measurements of each solution of Congo red before and after adsorption on R.D.P, showed that in acidic medium, the final pH values of Congo red solutions are always higher than those initial. For example, for an initial pH of 1, the final pH is 1.2. In basic medium, the opposite is observed and the pH differences between the initial and final values are much higher than in acid medium; they are, for example, 2.5 for an initial pH of 8. This behavior is related to interaction at interface between adsorbent-adsorbat, mainly by electrostatic forces of van der Waals between most groups (phenolic (Ph– OH), carboxylic (–COOH)) on the surface of the R.D.P, and the NH₂, –N=N–, –HN–N= and –SO₃ groups of CR. Wang and Wang, 2008, also reported that these groups of Congo red were involved in the adsorption. Moreover, according Muthanna, 2016, no denaturation or structural deformation of the R.D.P at aggressive pH is observed, only the thermal activation between 715 to 885 °C caused a decomposition of cellulosic and hemicellulosic materials and loss of the volatile elements. In acidic medium, the protonation of –OH and –COOH groups present at R.D.P surface, always results in the formation of stable acidic phenolic and carboxylic groups. Given that pH_{pzc} of the adsorbent is 5.10, below which the adsorbent surface is positive, so at pH 1 to 5, the adsorption of Congo red is favorable, resulting from the electrostatic interaction between



Figure 2—(a) Effect of initial pH on the adsorption of Congo red onto R.D.P. (b) Point of zero charge.



Figure 3—(a) Effect of temperature on the adsorption of Congo red onto R.D.P. (■) 10 °C, (■) 20 °C, (■) 30 °C, (■) 40 °C. (b) Arrhenius plot of Inr versus 1/RT for the adsorption of Congo red on R.D.P.

dye molecules which have become cationic, and the surface groups of the adsorbent, positively charged. In basic medium, the phenol and carboxylic groups of R.D.P are expected to completely ionize. Conjugate bases of these groups become phenoxide (Ph-O⁻) and carboxilate (R-COO⁻) successively. The basic form of such surface groups as well as the pH domain of the solution of Congo red (5 to 12 higher than the pH_{pzc}), has the consequence of favoring the electrostatic forces of repulsion between anionic Congo red and anionic R.D.P surface, thus the adsorption of Congo red in this pH range is not affected. A similar trend was observed for the adsorption of Congo red on other biomaterials (Tor and Cengeloglu, 2006). Hence, acidic conditions were more favorable for the application of adsorption process of anionic dyes onto R.D.P. However, in this study, the adsorption treatment was performed at free pH of ~ 6.5 to be closer to in the pH of natural waters and to observe the

influence of some operating parameters on the adsorption rate of Congo red on R.D.P.

Effect of temperature. The influence of temperature on adsorption capacity of R.D.P was studied at 10, 20, 30 and 40 °C, respectively, in the following experimental conditions: free pH, Congo red concentration 100 mg/L, and adsorbent dosage 1 g/L. As shown in Figure 3a, the adsorption capacity increases with increasing the temperaure, which indicates that the adsorption of Congo red onto R.D.P is an endothermic process. The maximum adsorption capacity of 24 mg/g was observed at 40 °C. It could be because the increasing of temperature increases the mobility of Congo red, inducing a swelling effect in the internal structure of R.D.P, which facilitated the penetration of Congo red onto other adsorbents (Acemioğlu, 2004). To determine whether the adsorption of Congo red at



Figure 4—Effect of ionic strength on the removal of Congo red onto R.D.P. (a) Congo red solution with NaCl (b) Congo red solution with CaCl₂. (■) 10 mg/L, (■) 25 mg/L, (■) 50 mg/L, (■) 100 mg/L, (■) 150 mg/L.

different temperatures is the result of a reaction or mass transfer controlled, the experimental data are linearized according to the Arrhenius eq 3 to assess the activation energy as follows:

$$Lnr = lnA - \frac{E_a}{RT}$$
(3)

Where *r* is the initial Congo red removal rate (mg/L.min), *A* is a frequency factor (mg/L.min), E_a is the activation energy (kJ/mol), R is the gas constant (0.008314 kJ/mol.K) and *T* is the absolute temperature (K). The initial Congo red removal rates were calculated using data during the first 60 min of Congo red removal experiments for the studied temperatures. The plot of ln*r* versus 1/R*T* is shown in Figure 3b and the calculated activation energy was 6.07 kJ/mol for the Congo red removal process by R.D.P over the temperature range of 10 to 40 °C. Furthermore, it

has already been reported that activation energy value of 25 kJ/ mol represents a transition between reaction and mass transfer control whereas a value of 15 kJ/mol and lower corresponds to a process which is completely mass transfer controlled (Epolito et al., 2008). Therefore, the adsorption of Congo red on R.D.P is completely mass transfer controlled given that the calculated activation energy (6.07 kJ/mol) was less than 15 kJ/mol.

Effect of ionic strength. The ionic strength caused by the presence of salts in solution is one of the factors that controls both electrostatic and non-electrostatic interactions between the adsorbate and the adsorbent surface (Radovic et al., 2001). In this study, NaCl and CaCl₂ (0.05 to 0.5 M) are used to increase the ionic strength of the Congo red solution; the choice of such salts is motivated by the fact that they are often used as additives


Figure 5—Plots of (a) Pseudo-first order kinetic, (b) Pseudo-second order kinetic and (c) Experimental data (C₀= 100 mg/L) for the adsorption of Congo red onto R.D.P. (♠) 10 mg/L, (■) 25 mg/L, (▲) 50 mg/L, (●) 100 mg/L, (★) 150 mg/L.

Table 1—Parameters of kinetic models applied in adsorption of the Congo red on R.D.P at 20°C.

		Parameters						
Kinetic model	Equation number	[CR] (mg/L)	q _{ee} (mg∕g)	q _{ec} (mg∕g)	k ₁ (min ⁻¹)		R ²	χ ²
Pseudo first order	Non-linear form	10	4.16	1.39	0.0264	-	0.820	80.70
	$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = k_1 \left(q_{\mathrm{e}} - q_{\mathrm{t}} \right) \left(4 \right)$	25	7.53	1.90	0.0347	,	0.882	207.12
	Linear form	50	12.22	3.08	0.0324 0.0214		0.982	402.13
	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.202}$ (5)	100	20.37	5.08			0.912	893.65
	Plot	150	25.18	6.18	0.0331		0.960	2245.26
	$\log (q_e - q_t) vs t$							
		[CR] (mg/L)	q _{ee} (mg∕g)	q _{ec} (mg∕g)	k ₂ (g/mg. min)	R ²	h (mg/g. min)	χ²
Pseudo second order	Non-linear form	10	4.16	4.28	0.0461	0.999	0.8482	0.01
	$\frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{t}}}{\mathrm{d}t} = k_2 \left(q_{\mathrm{e}} - q_{\mathrm{t}} \right)^2 \tag{6}$	25	7.53	7.70	0.0438	0.999	2.6008	0.02
	linear form	50	12.22	12.45	0.0275	0.999	4.2716	0.19
	$\frac{t}{a} = \frac{1}{b a^2} + \frac{t}{a} \tag{7}$	100	20.37	20.66	0.0126	0.998	5.4025	0.65
	Plot	150	25.18	25.38	0.0098	0.999	6.3129	0.10
	$t/q_t \text{ vs } t$ $h = k_2 q_2^2 \tag{8}$							
	$Plot = \frac{k_2 q_e^{-k_2 q_e}}{k_2 q_e^2} $ $h = k_2 q_e^2 $ (8)	150	25.18	25.38	0.0098	0.999	6.3129	

Nomenclature

q_e, q_t are the amount of dye adsorbed per unit of adsorbent at equilibrium and at time *t* respectively.

h is the initial adsorption rate.

stimulators in textile baths to improve the efficiency of the dyeing. As shown in Figure 4, all concentrations of NaCl or CaCl₂, have a strong positive effect on the removal of Congo red on R.D.P at Congo red concentrations 10 to 150 mg/L,

temperature 20 °C, free pH, and adsorbent dosage 1 g/L. With an increase of ionic strength of NaCl or CaCl₂ from 0.05 to 0.5 M, the adsorption capacity of Congo red on R.D.P increases up to the maximum of 100 mg/g and 150 mg/g, successively.

Table 2—Parameters of adsorption models applied in adsorption of the Congo red on R.D.P.

lsotherm model	Equation (number)		Parameters	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	Non-Linear form $q_{e} = \frac{q_{max}K_{L}C_{e}}{1+K_{L}C_{e}}$ Linear form	(9)	K _L (L/mg) q _{max} (mg/g) P ²	0.0147 30.86 0.996	0.0329 23.14 0.977	0.0558 22.32 0.965	0.1691 21.23 0.905
	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$ Plot	(10)	2	0.68	2.51	3.48	5.43
Freundlich	Non-Linear form $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ Linear form $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e$ Plot	(11) (12)	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹) N _F R ² 2	0.7404 1.3865 0.998 0.05	1.3022 1.6466 0.999 0.00	2.1394 1.9323 0.997 0.07	4.6110 2.7034 0.987 0.28
Temkin	$\begin{array}{l} \log \ C_{\rm e} \ {\rm vs} \ \log \ q_{\rm e} \\ Non-Linear \ form \\ q_{\rm e} \ = \ \frac{{\rm RI}}{{\rm b}} \log {\rm A}_{\rm T} \\ Linear \ form \\ q_{\rm e} \ = \ B_{\rm T} \ \log {\rm A}_{\rm T} \ + \ B_{\rm T} \log {\rm C}_{\rm e} \\ Plot \end{array}$	(13) (14)	A _T (L/g) B _T R ² 2	0.1620 16.246 0.942 5.16	0.2101 15.250 0.929 4.41	0.3104 15.124 0.922 2.64	0.8362 12.924 0.904 2.21
Sips	$q_{\rm e}$ vs log $C_{\rm e}$ Non-Linear form $q_{\rm e} = rac{q_{\rm max} K_{\rm S} C_{\rm e}^{1/n{ m s}}}{1+{ m K}_{\rm S} C_{\rm e}^{1/n{ m s}}}$	(15)	K _S (mg/L) ^{-1/n} n _S R ² 2	0.0110 0.8087 0.979 1.23	0.0242 0.9507 0.966 1.65	0.0456 1.0945 0.958 1.93	0.1328 1.4518 0.932 2.30
		(16)					

Nomenclature

q_e, q_{max} are the amount of dye adsorbed per unit at equilibrium and the maximum amount of adsorption respectively.

 $C_{\rm e}$ is the concentration of dye solution at equilibrium.

 $K_{\rm F}$, $n_{\rm F}$, $K_{\rm L}$, $A_{\rm T}$, $B_{\rm T}$, $K_{\rm S}$ and $n_{\rm S}$ are constants of adsorption isotherms.

 k_1 , k_2 are the pseudo-first order and the Pseudo second order rate constants respectively.



Figure 6—Plots of (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, (d) Sips, isotherm models and (e) Experimental data (at 20°C) for the adsorption of Congo red onto R.D.P. (♠) 10 °C, (♠) 20 °C, (▲) 30 °C, (■) 40 °C.

However, concentrations of 0.1 M NaCl and 0.05 M CaCl₂ are sufficient to achieve these maximums of adsorption. For example, an initial concentration of Congo red 100 mg/L, it can be observed in Figure 4, an increase in the adsorption capacity of 4 times more for NaCl and 5 times more for CaCl₂, compared with the adsorption of Congo red without salts. This result could be justified by the fact that CaCl₂ is a bearer of more positive charges than NaCl on the surface of R.D.P. Overall, the improvement of removal of Congo red with increasing ionic strength, can be explained by the increase of the positive charges on the surface of the adsorbent, thus increasing the electrostatic interaction between the Congo red and R.D.P. Despite the pH of the solution, favorable to the presence of functions phenoxide and carboxilate, the positive charges provided by the NaCl or CaCl₂ salts would compensate for the negative charges of the Congo red/R.D.P, hence a better adsorption capacity in the presence of these salts. Similar observation was found by Zeng et al. (Zeng et al., 2014) on removal of Congo red by cross-linked chitosan resins, using only NaCl salt.

Kinetic modeling. The kinetic study of adsorption was carried out using data obtained under optimized conditions (Figure 1). The experimental data were analyzed using the kinetic models of pseudo-first-order (eqs 4 and 5), pseudo-second-order (eqs 6 and 7). The results of modeling and kinetic parameters are summarized in Figure 5a, b, and Table 1. For all supported Congo red initial concentrations tested, comparing



Figure 7—Van't Hoff plot for Congo red adsorption on R.D.P.

the results of the two studied kinetic models show a clear difference between the results of experimental adsorption capacity (q_{ee}) and calculated (q_{ec}) which indicated that the q_{ee} and the q_{ec} values from the pseudo-second-order kinetic model are very close to each other. One can also observe that, the pseudo second-order kinetic model provided an excellent fit between the predicted curves and the experimental data for initial concentration of Congo red 100 mg/L (Figure 5c), confirming a good linearisation with correlation coefficient R^2 (~ 0.99) (Figure 5b) and very low chi-square test χ^2 (0.01 to 0.65) for all initial concentrations of Congo red (Table 1). Similar kinetic results have also been reported for the adsorption of Congo red onto cross-linked chitosan resins (Zeng et al., 2014). From Table 1, it is also observed that, with increasing the initial concentration of Congo red the values of h and q_e increases, while the k_2 values decrease, this behavior could be due to the increase in the driving force for mass transfer. Similar trend has also been reported for the adsorption of Congo red onto calcium-rich fly ash (Acemioğlu, 2004).

Modeling of adsorption results. Modeling the adsorption was carried out from the experimental results (Figure 3a) of varying temperatures (10, 20, 30 and 40 °C), initial concentration of Congo red 100 mg/L and at free pH. The values of parameters of the models applied are obtained from the equation 9 to equation 16 of the Table 2. The plots of isotherms linearized of the Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c), Sips (d), and isotherms of the experimental data (e) of Congo red adsorption on R.D.P are presented in Figure 6. If we consider the usual working temperature conditions at 20 °C, it can be seen (Figure 6e) that, the Freundlich model presents better the experimental data than the other three models tested. Besides, for all temperatures studied, it can be seen from Table 2 that, the values of correlation coefficients R^2 (~ 0.99) and the weak chisquare test χ^2 obtained, verifies the applicability of the Freundlich isotherm, indicating that the adsorption process occurs on a heterogeneous surface or the heterogeneity of the adsorbent sites (Vimonses et al., 2009). Congo red adsorption onto R.D.P is considered to be favourable because the Freundlich exponent values of $n_{\rm F}$ were bigger than 1 (1.3 to 2.7)

Table 3—Thermodynamic parameter values forCongo red adsorption equilibrium on R.D.P.

∆G° (kJ	/mol)		∆H° (kJ/mol)	∆S° (kJ/mol.K)	
293K 10.65	303K 10.87	313K 10.98	323K 10.97	7.60	-0.011

and K_F increase (0.7 to 4.6) with increasing the temperature from 10 to 40 °C. That increase of K_F and the amount of Congo red adsorbed with increasing the temperature, confirms the endothermic nature of the Congo red adsorption process on R.D.P. Our result on equilibrium isotherm was different from previous studies, where Congo red adsorption by others adsorbents, obeyed Langmuir isotherm (Zhang et al., 2011).

Thermodynamic studies. The thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change ΔG° , standard enthalpy ΔH° , and standard entropy ΔS° were studied to find the nature of adsorption process and to understand better the effect of temperature on the adsorption. Experiments were performed using 100 mg/L of Congo red solution at various temperatures. The Gibbs free energy of adsorption ΔG° by using equilibrium constant (K_c) is calculated from the following eq 17:

$$\Delta G^{\circ} = -RTLnK_{\rm C} \tag{17}$$

Standard enthalpy, ΔH° , and standard entropy, ΔS° , of adsorption can be estimated from Van't Hoff eq (18):

$$LnK_{\rm C} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$
(18)

The K_c value is calculated from the eq (19):

$$K_{\rm C} = \frac{C_{\rm Ads}}{C_{\rm Res}} \tag{19}$$

Where C_{Ads} is the equilibrium concentration of the dye ions on adsorbent (mg/L) and C_{Res} is the equilibrium residual concentration of the dye ions in the solution (mg/L). *T* is the solution temperature (K) and R is the gas constant (8.314 J/mol.K). The value of ΔH° and ΔS° was calculated from the slope and intercept of plot of $\ln K_c$ vs. 1/T (Figure 7). Thermodynamic parameters obtained are given in Table 3.

As shown in the Table 3, the positive values of ΔG° at 10, 20, 30 and 40 °C indicate that adsorption spontaneity is not favoured at these temperatures. A similar trend has been observed at 35, 40 and 50 °C for the adsorption of Congo red onto activated carbon prepared from coir pith (Namasivayam and Kavithal, 2002). The positive ΔH° value 7.60 kJ/mol, confirmed the endothermic nature of Congo red adsorption, while the slightly negative ΔS° value -0.011 kJ/mol.K, reveals an irregular increase of the randomness at the CR-R.D.P-solution interface during adsorption.

Desorption, cycles of regeneration and interest to use R.D.P. This study aims at evaluating the adsorption rate of the dye and his desorption or the regeneration rate of the biomaterial. This contributes to elucidate the mechanism of



Figure 8—Desorption of Congo red using (a) different eluents, (b) 50% acetone after 3 cycles.

dye adsorption and gives an idea about the overall cost of the treatment process. All experiments were carried out after saturation of R.D.P at 1 g/L with an initial solution Congo red of 100 mg/L, free pH, and 20 °C. Desorption experiments were conducted with different eluents as: double distilled water, HCl, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, NaCl at 0.1 M successively and organic solvents: ethanol and acetone at different concentrations. The Figure 8a shows only the eluents which have given significant results of desorption. According to obtained results, no desorption is observed in acidic medium, for against in the presence of water and NaOH, the desorption of Congo red is approximately 1.5 and 12% successively. This indicates that the desorption is totally opposite to the adsorption process. This behavior is related to the anionic nature of Congo red which may be withheld on R.D.P, most probably by ion exchange and the functional groups content on the surface of the biomaterial. But desorption of Congo red from R.D.P was further increased when using organic solvents such as ethanol and acetone, which give the maximum rates of desorption of approximately 15 and 30% successively. The incomplete desorption in NaOH medium and its increase in organic solution, indicates that ion exchange and the functional groups are not the only modes of adsorption. Many authors reported that the adsorption of Congo red can also be attributed to the chemisorption (Acemioğlu, 2004; Namasivayam and Kavithal, 2002). However, the low value of ΔH° , which was obtained does not support this observation. If one was interested in the desorption mechanism of the mixture ethanol / Congo red or acetone / Congo red of the surface of the R.D.P, it is necessary to take account of the free pH of the solution (Higher than pH_{pzc}), and surface groups of R.D.P transformed into phenoxides and carboxilates. Once the R.D.P is at maximum adsorption of Congo red and desorption is carried out, the possible interaction between the organic solvent, Congo red

Adsorbent	Removal conditions Initial pH / Adsorbent dose (g/L) / C ₀ (mg/L)	q _e (mg∕g)	References
R.D.P	6.5/1.0/100	18.70	
	2.0/1.0/100	69.81	Present study
	6.5/1.0/100 with CaCl ₂	99.42	
	6.5/1.0/150 with CaCl ₂	148.50	
Indian Jujuba seeds	6.95/2.0/100	34.64	Somasekhara Reddy et al. (2012)
Bengal Gram Seed Husk	7.29/4.0/100	20.05	Somasekhara Reddy et al. (2014)
Sugarcane bagasse	7.0/10.0/100	09.80	Zhang et al. (2011)
Tea Waste	10.0/14.0/100	06.45	Foroughi-Dahr et al. (2015)
Cashew nut shell	2.0/ 20.0 /100	04.26	Senthil Kumar et al. (2010)
Raw pine cone powder	7.45/0.4/50	23.86	Dawood and Sen (2012)
Jute stick powder	6.0/10.0/50	35.70	Panda et al. (2009)
Cattail root	7.0/5.0/50	38.79	Hu et al. (2010)

Table 4—Comparison of adsorption capacities of various adsorbents for removal of CR.

and the surface groups of the R.D.P, would then be a repulsion or a desorption of Congo red of the R.D.P surface. The charge density linked to the repulsion is more important as the concentration of the solvent is high. All the bonds (-N=N-, -HN-N= and $-SO_3$) of the Congo red molecule would be involved in the mechanism of this repulsion. A deprotonation is carried out on both the Congo red molecule and the surface of the R.D.P; Ethanol would become the ethalonate ion $(C_2H_5O^-)$ and acetone, the enolate ion $(C_3H_5O^-)$ causing an eminent desorption confirmed by the results (Figure 8a). Furthermore R.D.P were subjected to adsorption-desorption cycles and 1:1 acetone water (ν/ν) was used as optimum regeneration solution. The Figure 8b shows that the regeneration of R.D.P is possible but not satisfactorily. It may be noted the wear of material of a cycle to another. This wear and loss of performance adsorbent materials is recognized by many authors (Gupta and Rastogi, 2009; Hazourli et al., 1996). This phenomenon is commonly explained by the loss of active sites on the surface of the adsorbent (Hazourli et al., 1996; Hazourli et al., 1994). This disadvantage does not discourage the use of R.D.P, given its abundance. The comparison of the adsorption capacity of the Congo red on R.D.P with other raw biomaterials, under similar experimental conditions, shows (Table 4) that R.D.P are competitive and therefore can be used as low cost and potential biosorbent for Congo red removal from aqueous solution. However, this type of treatment generates in all cases a sludge containing the adsorbent, the fixed dye and other chemical additions. This constitutes a major disadvantage of the use of this adsorption technique. For example, the coupling with electrochemical techniques is an innovative alternative to address this issue (Hazourli et al, 1996; Cherifi et al, 2015).

Conclusion

The result of the present investigation reveals that the R.D.P compared to various raw bioadsorbents, has potential to be used in removing Congo red from aqueous solutions. The experimental results showed that the absorption maximum is

obtained at initial Congo red concentration 100 mg/L, pH 2, equilibrium contact time 120 min, temperature 20 °C, and R.D.P dose 1 g/L. Increasing the ionic strength of the dye solution with 0.05 M CaCl₂, further enhances the adsorption capacity up to 150 mg/g. Experimental data were adequately interpreted by Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetics. The adjustment of models was confirmed by required values of the Chi-square (χ^2) test and the correlation coefficient R^2 . Thermodynamic study shows that the adsorption process is endothermic and not spontaneous for temperatures tested. The tests of adsorption-desorption cycles show that R.D.P can not be used several times because of its wear. However, to improve the rate of desorption and regeneration, the organic solvents used, could be reconsidered under other operating conditions such as manipulating with varied temperatures. It would be interesting to continue testing other compounds having an attractive potential on the surface of the RDP and the Congo red in aqueous solution. Finally, as the R.D.P are freely available in large quantities in the Mediterranean basin and the Middle East, consequently they can be used as a cost effective alternative material for Congo red dye removal in aqueous solution.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Project No.E01120140052).

Submitted for publication November 10, 2016; accepted for publication May 5, 2017.

References

- Abbasi, M.; Asl, N. R. (2008) Sonochemical Degradation of Basic Blue 41 dye Assisted by Nano TiO₂ and H₂O₂. J. Hazard. Mater., 153, 942–947.
- Acemioğlu, B. (2004) Adsorption of Congo red from Aqueous Solution onto Calcium-rich Fly Ash. J. Colloid Interface Sci., 274, 371–379.
- Ahmed, M. J.; Theydan, S. K. (2012) Physical and Chemical Characteristics of Activated Carbon Prepared by Pyrolysis of Chemically Treated Date Stones and its Ability to Adsorb Organics. *Powder Technol.*, 229, 237–245.

- Akhrib, K.; Kaouah, F.; Berrama, T.; Bendjama, Z. (2013) Kinetic and Thermodynamic Study of Removal of O-chlorophenol from Potable Water using Activated Carbon Prepared by Date Pits. *Desalination and Water Treat.*, 1–9.
- Azadeh, T.; Mina, I.; Kerdari, H. (2013) Adsorption Kinetics, Thermodynamic Studies, and High Performance of CdO Cauliflower-like Nanostructure on the Removal of Congo red from Aqueous Solution. *J. Nanostruct. Chem.*, 1, 1–8.
- Banat, F.; Al-Asheh, S.; Al-Makhadmeh, L. (2003) Evaluation of the Use of Raw and Activated Date Pits as Potential Adsorbents for Dye Containing Waters. *Process Biochem.*, 39, 193–202.
- Chatterjee, S.; Lee, M. W.; Woo, S. H. (2010) Adsorption Of Congo Red By Chitosan Hydrogel Beads Impregnated With Carbon Nanotubes. *Bioresour. Technol.*, 101, 1800–1806.
- Cherifi, M.; Hazourli, S.; Pontvianne, S.; Lapicque, F.; Leclerc, J. P. (2015) Electrokinetic Removal Of Aluminum And Chromium From Industrial Wastewater Electrocoagulation Treatment Sludge. *Desalination and Water Treat.*, 1–16.
- Ciardelli, G.; Corsi, L.; Marcucci, M. (2000) Membrane Separation For Wastewater Reuse In The Textile Industry. *Resour. Conserv. Recycl.*, 31, 189–197.
- 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 Res., 46, 1933–1946.
- Epolito, W.J.; Yang, H.; Bottomley, L.A.; Pavlostathis, S.G. (2008) Kinetics Of Zero-Valent Iron Reductive Transformation Of The Anthraquinone Dye Reactive Blue 4. J. Hazard. Mater., 160, 594–600.
- Ezechi, E. H.; Kutty, S. R.; Malakahmad, A.; Isa, M. H. (2015) Characterization And Optimization Of Effluent Dye Removal Using A New Low Cost Adsorbent: Equilibrium, Kinetics And Thermodynamic Study. Process Saf. Environ. Prot., 98, 16–32.
- Foroughi-Dahr, M.; Abolghasemi, H.; Esmaili, M.; Shojamoradi, A.; Fatoorehchi, H. (2015) Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto Tea Waste. *Chem. Eng. Commun.*, 202, 181–193.
- Freundlich, H. M. F. (1906) Over The Adsorption In Solution. J. Phys. Chem., 57, 385–471.
- Gupta, V. K.; Rastogi, A. (2009) Biosorption Of Hexavalent Chromium By Raw And Acid Treated Green Alga Oedogonium Hatei From Aqueous Solutions. J. Hazard. Mater., 163, 396–402.
- Gupta, V.K.; Suhas (2009) Application Of Low-Cost Adsorbents For Dye Removal—A Review. J. Environ. Manage., 90, 2313–2342.
- Hazourli, S.; Bonnecaze, G.; Astruc, M. (1994) Influence De Divers Traitements Sur Les Groupements Oxygenes Superficiels Et Le Potentiel D'un Charbon Actif En Grains. Carbon., 32, 523–535.
- Hazourli, S.; Bonnecaze, G.; Astruc, M. (1996) Adsorption Et Electrosorption De Composes Organiques Sur Charbon Actif En Grains Partie I : Influence Du Potentiel Impose Et Du Nombre De Cycles. *Environ. Technol.*, 17, 1275– 1283.
- Ho, Y. S.; McKay, G. (1999) Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. Process Biochem., 34, 451–465.
- Ho, Y. S. (2004) Selection Of Optimum Sorption Isotherm. Carbon., 42, 2115–2116.
- Hu, Z.; Chen, H.; Ji, F.; Yuan, S. (2010) Removal Of Congo Red From Aqueous Solution By Cattail Root. J. Hazard. Mater., 173, 292–297.
- Kapdan, I. K.; Ozturk, R. (2005) Effect Of Operating Parameters On Color And Cod Removal Performance Of Sbr: Sludge Age And Initial Dyestuff Concentration. J. Hazard. Mater.B., 123, 217–222.
- Khelaifia, F. Z.; Hazourli, S.; Nouacer, S.; Hachani, R.; Ziati, M. (2016) Valorization Of Raw Biomaterial Waste -Date Stones- For Congo Red (Vi)

Adsorption In Aqueous Solution: Thermodynamics, Kinetics And Regeneration Studies. Int. Biodeterior. Biodegradation., 114, 76–86.

- Kong, F.; Wang, A.; Liang, B.; Liu, W.; Cheng, H. (2013) Improved Azo Dye Decolorization In A Modified Sleeve-Type Bioelectrochemical System. *Bioresour. Technol.*, 143, 669–673.
- Lagergren, S. (1898) About The Theory Of So-Called Adsorption Of Soluble Substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar.*, 24, 1– 39.
- Langmuir, I. (1918) The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361–1403.
- Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G. (2007) Adsorption Characteristics Of Congo Red On Coal-Based Mesoporous Activated Carbon. *Dyes Pigments.*, **74**, 34–40.
- Muthanna, J.; Ahmed, (2016) Preparation of Activated Carbons from Date (phoenix dactylifera l.) Palm Stones and Application for Wastewater Treatments. Process Saf. Environ. Prot., 102, 168–182.
- Namasivayam, C.; Kavithal, D. (2002) Removal Of Congo Red From Water By Adsorption Onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, An Agricultural Solid Waste. *Dyes Pigments.*, **54**, 47–58.
- Neamtu, M.; Yediler, A.; Siminiceanu, I.; Macoveanu, M.; Kettrup, A. (2004) Decolorization Of Disperse Red 354 Azo Dye In Water By Several Oxidation Processes—A Comparative Study. *Dyes Pigments.*, **60**, 61–68.
- Özacar, M.; Şengil, Ï. A. (2004) Equilibrium Data and Process Design For Adsorption Of Disperse Dyes Onto Alunite. *Environ. Geol.*, 45, 762–768.
- Panda, G. C.; Das, S. K.; Guha, A. K. (2009) Jute Stick Powder as A Potential Biomass For The Removal Of Congo Red And Rhodamine B From Their Aqueous Solution. J. Hazard. Mater., 164, 374–379.
- Phalakornkule, C.; Polgumhang, S.; Tongdaung, W.; Karakat, B.; Nuyut, T. (2010) Electrocoagulation Of Blue Reactive, Red Disperse And Mixed Dyes, And Application In Treating Textile Effluent. *J. Environ. Manage.*, 91, 918–926.
- Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. (2001) Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27. Marcel Dekker; 228–405.
- Sayğılı, H.; Güzel, F. (2015) Performance Of New Mesoporous Carbon Sorbent Prepared From Grape Industrial Processing Wastes For Malachite Green And Congo Red Removal. *Chem. Eng. Res. Des.*, **100**, 27–38.
- Senthil Kumar, P.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. (2010) Adsorption Of Dye From Aqueous Solution By Cashew Nut Shell: Studies On Equilibrium Isotherm, Kinetics And Thermodynamics Of Interactions. *Desalination.*, 261, 52–60.
- Sips, R. (1948) On the structure of a catalyst surface. J. Chem. Phys., 16, 490-495.
- Somasekhara Reddy, M.C.; Sivaramakrishna, L.; Varada Reddy, A. (2012) The Use Of An Agricultural Waste Material, Jujuba Seeds For The Removal Of Anionic Dye (Congo Red) From Aqueous Medium. J. Hazard. Mater., 203– 204, 118–127.
- Somasekhara Reddy, M. C.; Nirmala, V.; Ashwini, C. (2014) Bengal Gram Seed Husk As An Adsorbent For The Removal Of Dye From Aqueous Solutions – Batch Studies. Arab. J. Chem., 1–12.
- Sun, J.; Qiao, L.; Sun, S.; Wang, G. (2008) Photocatalytic Degradation Of Orange G On Nitrogen-Doped Tio₂ Catalysts Under Visible Light And Sunlight Irradiation. J. Hazard. Mater., 155, 312–319.
- Temkin, M. I.; Pyzhev, V. (1940) Kinetics of Ammonia Synthesis On Promoted Iron Catalyst. Acta Phys. Chim., 12, 327–356.
- Tor, A.; Cengeloglu, Y. (2006) Removal Of Congo Red From Aqueous Solution By Adsorption Onto Acid Activated Red Mud. J. Hazard. Mater. B., 138, 409– 415.
- Vimonses, V.; Lei, S.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. (2009) Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis Of Congo Red Adsorption By Clay Materials. *Chem. Eng. J.*, 148, 354–364.

- Wang, L.; Wang, A. (2008) Adsorption Properties of Congo Red From Aqueous Solution Onto Surfactant-Modified Montmorillonite. J. Hazard. Mater., 160, 173–180.
- Zeng, L. X.; Chen, Y. F.; Zhang, Q. Y.; Kang, Y.; Luo, J. W. (2014) Adsorption of Congo Red By Cross-Linked Chitosan Resins. *Desalination and Water Treat.*, 52, 7733–7742.
- Zhang, Z.; Moghaddam, L.; O'Hara, I.M.; Doherty, W.O.S. (2011) Congo Red Adsorption By Ball-Milled Sugarcane Bagasse. *Chem. Eng. J.*, 178, 122–128.