

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre 40 /2021

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Melle : Zineb BENCHEQROUN

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés

Sujet de la thèse : Etude de l'adsorption des colorants textiles simples ou mélangés sur des matériaux naturels: mode batch et dynamique

Formation Doctorale : Sciences et Génie de la Matière, de la Terre et de la Vie

Thèse présentée et soutenue le 22 Mai 2021-au centre de conférences devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
EL GHADRAOUI El Houssine	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
DRAOUI Khalid	PES	Faculté des Sciences de Tétouan	Rapporteur
BOUDOUCHE Otmane	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal	Rapporteur
KHALIL Fouad	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
LHASSANI Abdelhadi	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examineur
SAFFAJ Taoufiq	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Examineur
NAWDALI Mostafa	PES	Faculté Polydisciplinaire de Taza	Directeurs de thèse
ZAITAN Hicham	PH	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	

Laboratoire d'accueil : Procédés, Matériaux et Environnement

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Sans vous aujourd'hui, je ne serais pas qui je suis.

Sans vous aujourd'hui, je ne serais pas là.

Vous avez toujours été, êtes et serez en moi.

Merci.

Cette thèse est dédiée à mon Papa et à ma Maman.

Remerciements

Ce travail de recherche de thèse de doctorat a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC), maintenant nommé Laboratoire des Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès à l'Université de Sidi Mohamed Ben Abdellah

Je voudrais profiter de cette occasion pour remercier tous ceux qui m'ont aidé à poursuivre ce travail de recherche.

Tout d'abord, j'ai une énorme dette de gratitude envers mon superviseur Professeur Hicham ZAITAN, pour son encadrement enthousiaste au cours de cette thèse, pour avoir généreusement partagé ses brillantes intuitions, son temps, son dévouement, ses conseils, ses idées et son aide inestimable tout au long des travaux expérimentaux qui ont contribué au succès de cette recherche. Qu'il soit aussi remercié pour sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. Merci d'avoir réussi à m'inspirer, à me donner confiance en moi mais aussi qui a réussi à me donner le potentiel du chercheur.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Mostafa NAWDALI, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Taza pour avoir accepté de co-diriger cette thèse. Merci pour vos conseils et les corrections minutieuses apportées à cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement les membres de jury de ma thèse qui ont gentiment accepté notre invitation et qui ont fait l'effort de se déplacer pour la soutenance de thèse. Je remercie en premier Monsieur EL GHADRAOUI El Houssine d'avoir présidé le jury. Merci à Monsieur DRAOUI Khalid, Monsieur BOUDOUCHE Otmane et Monsieur KHALIL Fouad d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir lu mon manuscrit dans un court délai. Merci à Monsieur SAFFAJ Taoufiq et Monsieur LHASSANI Abdelhadi pour leur présence et pour les discussions lors de la soutenance. C'était un grand plaisir et honneur de vous avoir tous dans mon jury de thèse.

Un grand merci à Monsieur Said CHAKROUNE, Chef de département chimie (2016-2020), à Monsieur Aziz ZEROUALE, Directeur de Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (2016-2019), et à Monsieur Abdellah OULMEKKI, le Directeur du Laboratoire des Procédés, Matériaux et Environnement, pour leur accueil, leur soutien et leur gentillesse.

J'adresse un grand merci à Madame Maria Isabel PONTES CORREIA NEVES de département de chimie de l'Université de Minho, Braga-Portugal, dans le cadre de Programme de Erasmus+ 2018. Un grand merci au Monsieur Jan-Henrik SMÅTT, du Laboratoire de Sciences et Technologies Moléculaires de département physico-chimique de l'Université Åbo Akademi, Turku-Finlande, dans le cadre de Programme de mobilité de la recherche ÅAU. Je vous remercie pour votre accueil au sein de vos laboratoires, j'avais le plaisir d'être parmi vos groupes de recherche, merci pour le travail que nous avons accompli ensemble.

Enfin, je voudrais remercier tous mes amis qui ont rendu cette expérience de thèse encore plus agréable, spécialement les membres de notre équipe de recherche Zineb CHAOUKI, Imane EL MRABET et Mohamed KACHABI, pour l'esprit de coopération et d'amitié et la contribution à notre succès.

Mes pensées vont également à ma famille, en particulier ma mère, mon père, mes grands-parents et mes frères (Saad et Hind) pour leur amour, leurs prières et leur soutien tout au long de ma vie universitaire.

Résumé

Résumé

Les eaux usées des industries de textiles sont toxiques et cancérigènes pour la vie aquatique et les êtres humains. La technologie d'adsorption a suscité un intérêt considérable en tant que l'une des approches les plus pratiques et les plus efficaces pour le traitement de ces eaux usées. Cependant, l'utilisation des adsorbants peu coûteux et respectueux de l'environnement a fait l'objet des études en tant qu'alternatives idéales au processus d'adsorption des colorants des eaux usées.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'élimination des colorants textiles des solutions monocomposants et multicomposants par l'argile naturelle et le cupressus sempervirens dans des systèmes batch et continu. Le Bleu de Méthylène, le Rouge Congo, le Bleu Basique 3 et l'Orange de Méthyl ont été utilisés comme composés modèles.

L'adsorption des colorants de Bleu de Méthylène, de Rouge Congo, de Bleu Basique 3 et d'Orange de Méthyl a été étudiée dans un système batch. Des paramètres tels que la concentration initiale de colorant, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température ont été réalisés pour contrôler les conditions de fonctionnement. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le processus d'adsorption est une réaction rapide et spontanée. Un modèle cinétique de pseudo-second ordre fournit la meilleure adéquation aux données expérimentales de l'adsorption des colorants sur l'argile naturelle et le cupressus sempervirens. Les données de l'isotherme d'adsorption des colorants sur les deux matériaux ont été bien ajustées au modèle de Langmuir.

Des études sur colonne d'adsorption à lit fixe ont été réalisées pour évaluer la performance de cupressus sempervirens pour l'élimination des colorants de l'eau dans des solutions simples, multicomposants. Les effets de la masse du lit (hauteur de lit) et de la concentration initiale des colorants sur les courbes de percée ont été évalués et une performance notable de la capacité d'adsorption a été obtenue pour une masse élevée d'adsorbant et une faible concentration en colorant à l'entrée de la colonne. Les données expérimentales concordent bien avec le modèle de Thomas et Yoon-Nelson. Sur la base des données recueillies en mélange binaire, on peut conclure que la sorption des colorants sur le cupressus sempervirens est compétitive.

Mots clés : Adsorption – Dynamique – Monocomposant – Multicomposants – Argile – Cupressus Sempervirens – Colorant textile.

Abstract

Wastewater from textile industries is toxic and carcinogenic to aquatic life and human health. Adsorption technology has attracted considerable attention as one of the most practical and effective approaches to the treatment of this wastewater. However, the use of inexpensive and environmentally friendly adsorbents has been investigated as ideal alternatives to the process of adsorption of dyestuffs from wastewater.

The objective of this work is to study the removal of textile dyes from simple and multi-component solutions by natural clay and cupressus sempervirens in batch and continuous systems. Methylene Blue, Congo Red, Basic Blue 3, and Methyl Orange were used as model compounds.

The adsorption of the dyes Methylene Blue, Congo Red, Basic Blue 3, and Methyl Orange was studied in a batch system. Parameters such as initial dye concentration, pH of the solution, adsorbent doses, contact time, and temperature were carried out to control the operating conditions. Experimental results suggested that the adsorption process is a rapid and spontaneous reaction. A pseudo-second order kinetic model provides the best fit to the experimental data of dye adsorption on natural clay and cupressus sempervirens. The dye adsorption isothermal data on both materials were well fitted to the Langmuir model. Fixed-bed adsorption column studies were carried out to evaluate the performance of cupressus sempervirens for the removal of dyes from water in simple and binary solutions.

The effects of bed mass (bed height) and initial dye concentration on bed performance were evaluated and significant bed performance was achieved with high bed mass and low dye concentration at the inlet. The experimental data fit well with Thomas and Yoon-Nelson's model. Based on the performance data, it can be concluded that cupressus sempervirens is a competitive sorption medium for the removal of dyes from aqueous solutions.

Keywords : Adsorption – Dynamics – Monocomposant – Multicomposants – Clay – Cupressus Sempervirens – Textile dye.

ملخص

تعتبر مياه الصرف الناتجة عن المصانع النسيجية سامة ومسببة للسرطان فهي مضرّة للحياة المائية والبشرية. لقد أثارت تقنية الإمتزاز اهتمامًا كبيرًا باعتبارها واحدة من أكثر التقنيات التي تمارس على نطاق واسع وفعالة في معالجة مياه الصرف الصحي. ومع ذلك ، فقد تمت دراسة استخدام الممتزازات غير المكلفة والمفيدة بيئيًا كبديل مثالية لعملية امتزاز الأصباغ من مياه الصرف الصحي.

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة الأصباغ النسيجية من المحاليل المفردة والمتعددة المكونات بواسطة الطين الطبيعي ونبته اسرو شائع من خلال عملية الإمتزاز. تم استخدام أزرق ميثيلين، أحمر كونغو، أزرق قاعدي 3 ، وميثيل برتقالي كملونات نموذجية.

تمت دراسة امتزاز الأصباغ من أزرق ميثيلين، أحمر كونغو، أزرق قاعدي 3 ، وميثيل برتقالي في نظام المعالجة الدفعي. الإعدادات مثل تركيز الصبغة الأولي ودرجة الحموضة في المحلول وكتل الممتزازات وزمن الإمتزاز ودرجة الحرارة تم العمل عليها للتحكم في ظروف التشغيل. أشارت النتائج التجريبية إلى أن عملية الامتزاز تتم بشكل سريع وعفوي. يوفر النموذج الحركي المطلوب Pseudo-Second Order أفضل ملاءمة لبيانات امتزاز الصبغة التجريبية على الطين الطبيعي و اسرو شائع . تم تعديل بيانات متساوي امتزاز الصباغة على المواد بشكل جيد لنموذج Langmuir.

تم إجراء دراسات عمود الامتزاز ذو السرير الثابت لتقييم أداء المكونات لإزالة الأصباغ من الماء في حلول بسيطة و متعددة المكونات. تم تقييم تأثيرات كتلة السرير (Hauteur de lit) والتركيز الأولي للأصباغ على أداء السرير وتم الحصول على أداء سرير كبير مع كتلة سرير عالية وتركيبية ألوان منخفضة ودخول تلوين. تطابق البيانات التجريبية نموذج توماس ويون نيلسون. استنادًا إلى بيانات الأداء، يمكن الاستنتاج أن نبته اسرو شائع هي وسيط امتصاص تنافسي لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز - الديناميكيات - أحادي المكون - متعدد المكونات - طين - نبته اسرو شائع - صبغ المنسوجات.

Production scientifique

PUBLICATIONS

Z. Bencheqroun, M. Ferreira, H. Zaitan, M. Nawdali, E.S Nihat, A.M. Fonseca, P. Parpot, I.C. Neves, « Fe(III)-exchanged zeolite as efficient electrocatalysts for electrochemical degradation of Congo red dye ». Soumis (2021).

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Valdés, I.C. Neves, H. Zaitan, « Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions using cone powder from Moroccan cypress *Cupressus sempervirens* as a natural adsorbent ». *Desalination and Water Treatment*, 166 (2019), 387–398.

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, I. C. Neves, H. Zaitan, « Removal of basic dyes from aqueous solutions by adsorption onto Moroccan clay (Fez city) », *Mediterranean Journal of Chemistry*, 8(3) Special Issue (2019), 158-167.

M. Kachabi, I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, M. Nawdali and H. Zaitan, « Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater », *Mediterranean Journal of Chemistry*, 8(3) Special Issue (2019), 168-178.

Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Hadri, M. Nawdali, E. F. Mohamed, H. Valdès, H. Zaitan, « Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost Moroccan clay ». IOP Publishing - IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (EES), 161 (2018), 012009.

M. Hamdaoui, M. Hadri, **Z. Bencheqroun**, K. Draoui, M. Nawdali, H. Zaitan, A. Barhoun, « Improvement of phenol removal from aqueous medium by adsorption on organically functionalized Moroccan stevensite ». *Journal of Materials and Environmental Sciences JMES*, 9 (2018), 1119-1128.

M. Nawdali, H. Zaitan, I. Zarguili, Z. Chaouki, **Z. Bencheqroun**, I. EL Mrabet, M. Hadri, M. Kachabi. « The behavior of Iridium based catalysts in the selective catalytic reduction of NOx in lean automotive exhaust gas conditions: A review », *Global Journal of Advanced Engineering Technologies and Sciences*, 5(2) February 2018.

COMMUNICATIONS

Z. Bencheqroun, M. Ferreira, N. Sahin, E. Rombi, H. Zaitan, M. Nawdali, A. M. Fonseca, P. Parpot, I. C. Neves, « Fe(III)-Exchanged Zeolite As Efficient Electrocatalysts for Electrodegradation of Congo Red Dye », PRiME 2020, The Electrochemical Society (ECS), The Electrochemical Society of Japan (ECSJ), The Korean Electrochemical Society (KECS) Joint Meeting, 4-9 octobre 2020. (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, M. Nawdali, H. Zaitan, « Removal of Colored Organic Matter from Water by Adsorption Process onto the *Cupressus Sempervirens* », International Conference on Advanced Materials, Nanosciences and Applications (ICAMANA 2019) & Training school

in Spectroscopies for Environment and Nanochemistry (10-13 December 2019), Oujda-Morocco. (**Oral Communication**).

Z. Bencheqroun, F. Khalil, M. Nawdali, H. Zaitan, « Dye Removal From Colored Textile Wastewater Using a Low-Cost Biosorbent », 4^{ème} Séminaire Sciences et Technologies à Membrane (STM4) – La Recherche Scientifique Au Service Du Développement Industriel et Agricole, University Moulay Ismail, Meknes, Morocco, (19 Décembre 2019). (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, M. Nawdali, H. Zaitan, « Natural And Activated Cedar Sawdust For Pollutants Treatment In Aqueous-Phase ». La Deuxième Édition du Congrès International des Études sur l'Eau et l'Environnement (CI3E'19), Nador, Morocco, 14-15 November 2019. (**Communication Orale**).

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, I. C. Neves, H. Zaitan, « Removal of Single and Binary Textiles Dyes from Wastewaters by Adsorption on Moroccan Clay », Fifth International Conference on Materials and Environment (JIME2019), University Ibn Zohr, Faculty of Sciences Agadir, Morocco, (14-15 March 2019). (**Poster communication**).

I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, F. Khalil, B. Ihssane, and H. Zaitan, « Landfill leachate treatment from Fez city (Morocco) using Photo-Fenton: process optimization using Box–Behnken design », Fifth International Conference on Materials and Environment (JIME2019), University Ibn Zohr, Faculty of Sciences Agadir, Morocco, (14-15 March 2019). (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Zaitan, Single and Binary « System Dye Removal From Colored Textile Wastewater Using a Low-Cost Biosorbent », 3rd Membrane Science and Technology Seminar - Fate of pollutants and water treatment, Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (6 March 2019). (**Poster communication**).

I. El Mrabet, M. Kachabi, **Z. Bencheqroun**, F. Khalil, M. Nawdali, M. Benzina, and H. Zaitan, « Treatment of Landfill Leachate from Fez City by Hybrid Process of Fenton-Like and Adsorption », 3rd Membrane Science and Technology Seminar - Fate of pollutants and water treatment, Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (6 March 2019). (**Oral communication**).

M. Kachabi, I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, M. Nawdali, H. Zaitan, « Wastewater treatment in the city of Fez using a hybrid Aeration-Fenton/Photo-Fenton process », 3rd Membrane Science and Technology Seminar - Fate of pollutants and water treatment, Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (6 March 2019). (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, I. C. Neves, H. Zaitan, « Applicability Of Naturally Adsorbents For The Removal Of Textile Dyes From Aqueous Waste », 4th National Meeting of Young Researchers in Engineering Sciences (RNJC-SI'18),

Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (4-5 December 2018). (**Poster communication**).

El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, M. Kachabi, Z. Chaouki, M. Nawdali, H. Zaitan, « Treatment of Landfill Leachate from Fez City Using Coagulation-flocculation and Adsorption Processes », 4th National Meeting of Young Researchers in Engineering Sciences (RNJC-SI'18), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (4-5 December 2018). (**Poster communication**).

M. Kachabi, Z. Chaouki, **Z. Bencheqroun**, I. El Mrabet, M. Nawdali, H. Zaitan, « Treatment of Wastewater Using Powder Activated Carbon », 4th National Meeting of Young Researchers in Engineering Sciences. (RNJC-SI'18), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (4-5 December 2018). (**Oral Communication**).

M. Kachabi, I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, M. Nawdali, H. Zaitan, « Treatment of wastewater pollutants by adsorption process onto powder activated carbon (PAC) », 1st International Congress: Geosciences, Natural Resources and Environment (CIGREN 2018), Polydisciplinary Faculty of Taza, Morocco, (12-13 November 2018). (**Oral communication**).

El Mrabet, Z. Chaouki, **Z. Bencheqroun**, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Valdés, and H. Zaitan, « Treatment of landfill leachate from Fez city (Morocco) using Fenton and photo-Fenton processes », 3rd Colombian Congress of Advanced Oxidation Processes, University of the Amazon, Florencia-Caquetá, Colombia, (31 October – 2 November 2018). (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, H. Zaitan, A.M. Fonseca, I.C. Neves, « Use of Natural Clay for Adsorption of Textiles Dyes », Mediterranean Meeting on Materials and Applications (3MA-2018), Faculty of Sciences and Technology (FST) FEZ, (18&19 October 2018). (**Oral communication**).

I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, Z. Chaouki, M. Kachabi, M. Nawdali, and H. Zaitan, Use of «Combination of Coagulation and Adsorption for the Landfill Leachate Treatment from Fez City », Mediterranean Meeting on Materials and Applications (3MA-2018), Faculty of Sciences and Technology (FST) FEZ, (18&19 October 2018). (**Poster communication**).

M. Kachabi, I. El Mrabet, **Z. Bencheqroun**, Z. Chaouki, M. Nawdali, H. Zaitan, «Use Of « Adsorption Process By Powder Activated Carbon (PAC) For Wastewater Treatment From Fez City », International Conference : Mediterranean Meeting on Materials and Applications (3MA-2018), Faculty of Sciences and Techniques of Fez, Morocco, (18-19 October 2018). (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, M. Ferreira, H. Zaitan, M. Nawdali, A.M. Fonseca, P. Parpot, I.C. Neves, « Fe(III) Nano as efficient electrocatalyst for electrodegradation of Congo Red dye », Chempor (2018), Aveiro-Portugal. (**Poster communication**).

Z. Bencheqroun, A. Lencastre, S. Oliveira, H. Zaitan, M. Nawdali, A.M. Fonseca, T. Valente, I.C. Neves, « Adsorption of Textiles Dyes by Morocco Clay », Encontro Nacional de Quimica Fisica, (2018), Faro-Portugal. **(Poster communication)**.

Z. Bencheqroun, Z. Chaouki, M. Hadri, M. Nawdali, E. F. Mohamed, H. Valdès, H. Zaitan, « Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost biosorbent Moroccan: Kinetics, equilibrium and thermodynamics », The International Conference of Renewable Energies and Energy Efficiency (REEE-2017), FST of Fez, Morocco, (8&9, November, 2017). **(Oral communication)**.

M. Nawdali, H. Zaitan, Z. Chaouki, M. Hadri, **Z. Bencheqroun**, I. El Mrabet, « Evaluation of the performance and behavior of Iridium based catalyst in the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ for mobile source applications »; International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy (ICEERE-2017), El Jadida, Morocco, (10-11 May 2017); Environmental Engineering. **(Poster communication)**.

Nawdali, Z. Chaouki, M. Hadri, **Z. Bencheqroun**, I. El Mrabet, H. Zaitan, « A study combustion of diesel soot: characterization of the oxygenated adsorbed species and impact of cerium as an additive compound »; International Congress of Environmental Engineering and Renewable Energy (ICEERE-2017), El Jadida, Morocco, (10-11 May 2017); Environmental Engineering. **(Poster communication)**.

Table des Matières

Table des Matières

Production scientifique	
Table des Matières	
Liste des Figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Pollution de l'eau et technologies de dépollution	5
I. Pollution de l'eau	6
I.1. Définition	6
I.2. Source de la pollution.....	6
I.3. Effet sur l'environnement.....	7
II. Historique des colorants	8
II.1. Définition et Historique	8
II.2. Classification des colorants.....	9
II.2.1 Classification selon la constitution chimique.....	10
II.2.1.1. Colorants azoïques	10
II.2.1.2. Colorants indigoïdes.....	11
II.2.1.3. Colorants phtalocyaniques	12
II.2.1.4. Colorants xanthène	13
II.2.1.5. Colorants soufrés.....	13
II.2.1.6. Colorants nitrés et nitrosés	14
II.2.2 Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	14
II.3. Impact environnemental des colorants.....	15
II.3.1 Toxicité des colorants	15
II.3.2 Législation environnementale	16
III. Procédé de traitement des effluents aqueux chargés en colorants	17
III.1. Procédés classiques.....	17
III.1.1 Procédés physiques	17
III.1.1.1. Filtration membranaire.....	18
III.1.1.2. coagulation – floculation	18
III.1.2 Procédés chimiques.....	19
III.1.2.1. Ozonation	19
III.1.2.2. Echange d'ions	19
III.1.2.3. Précipitation chimique	19
III.1.2.4. Oxydation et réduction	20
III.1.3 Procédés biologiques	20
III.1.3.1. Traitement aérobie	21
III.1.3.2. Traitement anaérobie.....	21
III.2. Procédés d'oxydation avancée.....	21
III.2.1 Procédés chimiques d'oxydation avancée	22
III.2.1.1. Procédé Fenton.....	22
III.2.1.2. Peroxonation	23
III.2.2 Procédés photochimiques d'oxydation avancée	24
III.2.3 Procédé électrochimique d'oxydation	25
III.2.4 Procédés catalytiques d'oxydation avancée.....	26
IV. Procédé d'adsorption.....	27
IV.1. Définition et mécanisme.....	27
IV.2. Types d'adsorption	28

IV.2.1 Adsorption physique	28
IV.2.2 Adsorption chimique	28
IV.3. Matériaux adsorbants	29
IV.3.1 Types d'adsorbants	30
IV.3.1.1. Adsorbants commerciaux	30
IV.3.1.2. Adsorbants à faible coût	34
IV.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption	36
IV.4.1 Effet de la dose d'adsorbant	37
IV.4.2 pH de la solution	37
IV.4.3 Concentration initiale	38
IV.4.4 Effet de la taille des particules d'adsorbant	39
IV.4.5 Température	39
IV.4.6 Temps de contact	40
IV.5. Cinétique d'adsorption	40
IV.5.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	41
IV.5.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre	42
IV.5.3 Modèle cinétique Elovich	43
IV.5.4 Modèle de diffusion intraparticulaire	43
IV.6. Isothermes d'adsorption	43
IV.6.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	45
IV.6.1.1. Modèle de Langmuir	45
IV.6.1.2. Modèle de Freundlich	46
IV.6.1.3. Modèle de Dubinin- Radushkevich	47
IV.7. Etude thermodynamique de l'adsorption	48
IV.8. Système d'adsorption	49
IV.8.1 Système d'adsorption batch	49
IV.8.2 Système d'adsorption continu	50
IV.8.2.1. La modélisation de l'adsorption continue	53
IV.9. Polluants mixtes	55
IV.9.1 Modèle étendue de Langmuir	56
IV.9.2 Modèle étendu de Freundlich	56
Chapitre II: Protocoles Expérimentaux Et Méthodes Analytiques	58
I. Produits chimiques	59
I.1. Réactifs	59
I.2. Polluants	60
I.2.1 Bleu de méthylène	60
I.2.2 Rouge Congo	61
I.2.3 Bleu basique 3	61
I.2.4 Orange de méthyle	61
I.3. Matériaux adsorbants	62
I.3.1 Argile naturelle	62
I.3.2 Cupressus sempervirens	62
II. Méthodes de caractérisation des adsorbants	63
II.1. Propriétés texturales	63
II.1.1 Caractérisations physico-chimiques des adsorbants	63
II.1.1.1. Mesure de la surface spécifique	63
II.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X	65
II.1.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF	66
II.1.1.4. Analyse de la surface et de la morphologie par Microscopie électronique à balayage (MEB)	67

II.1.2 Analyses chimiques de surface	68
II.1.2.1. Détermination de pH au point de charge nulle (pH_{pzc})	68
II.1.2.2. Détermination des fonctions acido-basiques de surface	69
III. Dispositifs expérimentaux	69
III.1. Adsorption en mode batch	70
III.1.1 Dispositif expérimental	70
III.1.1.1. Adsorption d'un seul colorant	70
III.1.1.2. Adsorption multiple	71
III.1.2 Effet de la dose d'adsorbant	71
III.1.3 Effet du pH initial	72
III.1.4 Cinétique d'adsorption	72
III.1.5 Isothermes d'adsorption simples	72
III.2. Adsorption en mode dynamique	73
III.2.1 Dispositif expérimental	73
III.2.2 Effet de la dose d'adsorbant	74
III.2.3 Effet de la concentration initiale	74
IV. Analyse des colorants par Spectrophotométrie Ultra-Violet – Visible (UV-Visible)..	74
Conclusion	76
Chapitre III: Caractérisations physico-chimiques des adsorbants naturels	77
I. Caractérisations physico-chimiques des adsorbants	78
I.1 Surface spécifique BET et volume des pores	78
I.2 Diffraction des rayons X	80
I.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF	81
I.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
I.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)	84
I.6 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})	84
I.7 Détermination des fonctions acido-basiques de surface	85
II. Méthodes analytiques.....	86
II.1 Détermination de longueur d'onde des colorants simples	86
II.2 Détermination de longueur d'onde des colorants binaire	87
Chapitre IV: Élimination des colorants par adsorption batch.....	88
I. Adsorption des colorants par l'argile naturelle	89
I.1. Adsorption monoconstituant sur ANF	89
I.1.1 Effet de la masse d'adsorbant	89
I.1.2 Effet du pH de la solution	93
I.1.3 Cinétique d'adsorption	94
I.1.4 Isotherme d'adsorption	99
I.1.5 Effet de la température	104
I.1.6 Étude thermodynamique	105
I.1.7 Analyse de l'adsorbant après adsorption	107
Conclusion	108
II. Adsorption des colorants par cupressus sempervirens.....	108
II.1. Adsorption monoconstituant sur CS	109
II.1.1 Effet de la dose d'adsorbant	109
II.1.2 Effet du pH de la solution	112
II.1.3 Cinétique d'adsorption	114
II.1.4 Isotherme d'adsorption.....	117
II.1.5 Effet de température	120
II.1.6 Étude thermodynamique	121
II.1.7 Analyse de l'adsorbant après adsorption.....	122

Conclusion	124
III. Comparaison des deux adsorbants avec d'autres biosorbants	124
IV. Adsorption multi-constituant	127
IV.1 Coadsorption en système binaire sur l'ANF et le CS	127
IV.1.1 Effet de la composition des colorants sur l'adsorption	128
IV.1.2 Effet de pH.....	132
IV.1.3 Cinétique d'adsorption dans les systèmes binaires	134
IV.1.4 Isotherme d'adsorption dans les systèmes binaires	138
Conclusion	141
Chapitre V: Élimination des colorants par adsorption sur colonne à lit fixe..	142
I. Adsorption en mode continu des systèmes simples par le cupressus sempervirens ...	143
I.1 Etablissement des courbes de percée-Aspect théorique.....	143
I.2 Choix du matériau alimentant la colonne et phénomène de colmatage.....	144
I.3 Détermination expérimentale des capacités d'adsorption.....	145
I.3.1. Effet de la dose d'adsorbant	146
I.3.2. Effet de la concentration initiale	156
I.3.3. Modélisation de la courbe de rupture	161
a. Modèle de Thomas	162
b. Modèle de Yoon-Nelson	163
II. Adsorption en mode continu des systèmes multicomposants par le cupressus sempervirens	164
II.1 Introduction	164
II.2 Adsorption continue en système binaire.....	165
Conclusion	170
Conclusion générale et perspectives	171
Références bibliographiques	176

Liste des Figures

Figure I- 1 : Exemple d'un groupe azoïque attaché à deux groupes différents	11
Figure I- 2 : Structure des colorants anthraquinoniques	11
Figure I- 3 : Structure des colorants indigoïdes	12
Figure I- 4 : Structure des colorants phtalocyaniques.....	12
Figure I- 5 : Structure des colorants xanthène	13
Figure I- 6 : Structure des colorants soufrés	14
Figure I- 7 : Structure des colorants nitrés et nitrosés	14
Figure I- 8 : Procédé d'adsorption	28
Figure I- 9 : Représentation schématique des différents types de pores.....	30
Figure I- 10 : Schéma de la structure d'argile.....	32
Figure I- 11 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption d'après Gilles	44
Figure I- 12 : Schéma de l'élimination des polluants par le procédé en batch.....	50
Figure I- 13 : Représentation schématique du mouvement de la zone d'adsorption et de la courbe de percée.....	52
Figure II- 1 : Structure chimique de la molécule du bleu de méthylène.....	60
Figure II- 2 : Structure chimique de la molécule du rouge Congo	61
Figure II- 3 : Structure chimique de la molécule du bleu basique 3.....	61
Figure II- 4 : Structure chimique de la molécule d'orange de méthyl.....	62
Figure II- 5 : Cônes du Cupressus Sempervirens brutes et broyés	63
Figure II- 6 : Appareil de BET, de type ASAP 2020 Micromeritics.....	65
Figure II- 7 : Appareil d'analyse de diffraction des rayons X (X'Pert PRO Diffractometer on panalatycal powder)	66
Figure II- 8 : Spectrophotomètre a transformée de Fourier (IRTF) de type VERTES 70.....	67
Figure II- 9 : Microscope électronique à balayage (MEB-EDX) de type (Quattro ESEM) ...	68
Figure II- 10 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch.....	70
Figure II- 11 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode continu	73
Figure II- 12 : Spectrophotomètre UV– Visible (UV 6300PC-VWR).....	75
Figure III- 1 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à -196°C de (a) argile naturelle et (b) cupressus sempervirens	79
Figure III- 2 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) (a) argile naturelle (ANF), (b) cupressus sempervirens (CS)	80
Figure III- 3 : Spectres IR-TF de l'argile naturelle	81
Figure III- 4 : Spectres IR-TF de cupressus sempervirens CS	82
Figure III- 5 : Images MEB des particules d'argile ANF (a) (×2500) et (b) (×5 000), de cupressus sempervirens CS (c) (×2500) et (d) (×5 000)	83
Figure III- 6 : Variation du pH final par rapport au pH initial pour la détermination du pH _{pzc} d'argile naturelle ANF et de cupressus sempervirens CS	85
Figure III- 7 : Spectres UV-Visible de BM, RC, BB3 et OM dans le system d'adsorption simple à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible	86
Figure III- 8 : Spectres UV-Visible de BM-RC, BM-OM dans le système d'adsorption binaire.....	87
Figure IV- 1 : Effet de la dose de l'argile ANF (0- 0,6g) sur la capacité d'adsorption des colorants (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 300 mg/L, temps de contact = 24 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C	92
Figure IV- 2 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption d'argile ANF vis-à-vis des colorants BM, RC, BB3 et OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 300 mg/L, temps de	

contact = 24 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C	94
Figure IV- 3 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants. Conditions expérimentales : C ₀ =300 mg/L, temps de contact = 3 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C	96
Figure IV- 4 : Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour le BM (a), de RC (b), de BB3 (c) et d'OM (d) pendant l'adsorption sur l'ANF. C ₀ =300 mg/L, temps de contact = 3 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°	98
Figure IV- 5 : Isotherme d'adsorption des molécules de colorants sur l'argile naturelle ANF. Conditions expérimentales : temps de contact = 3 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C.....	102
Figure IV- 6 : Effet de la température sur l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le ANF: (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 0-1000 mg/L et T = 25°C, 35°C et 45°C	105
Figure IV- 7 : Spectres IRTF de l'argile naturelle (ANF) avec et sans colorants.	108
Figure IV- 8 : Effet des doses de cupressus sempervirens CS (0-0,8 g) sur la capacité d'adsorption des molécules de colorant (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 300 mg/L, temps de contact = 24 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C	112
Figure IV- 9 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de cupressus sempervirens (CS) vis-à-vis des molécules de colorants BM, RC, BB3 et OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 300 mg/L, temps de contact = 24 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C..	113
Figure IV- 10 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants. Conditions expérimentales : C ₀ =300 mg/L, temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C.....	115
Figure IV- 11: Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour le BM (a), de RC (b), de BB3 (c) et d'OM (d) pendant l'adsorption sur le CS. C ₀ =300 mg/L, temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C	117
Figure IV- 12 : Isotherme d'adsorption des molécules de colorants sur le cupressus sempervirens. Conditions expérimentales : temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C.....	119
Figure IV- 13 : Effet de la température sur l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le CS: (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : C ₀ = 0-1000 mg/L et T = 25°C, 35°C et 45°C	121
Figure IV- 14 : Spectres IR-TF de cupressus sempervirens CS : (a) avant adsorption, (b) de BM, (c) de RC, (d) de BB3 et (e) d'OM	123
Figure IV- 15: Spectres UV-Visible des colorants BM, RC et OM séparés et mélangés en solution aqueuse	128
Figure IV- 16 : Effet du pourcentage de colorant sur l'adsorption de BM, RC et OM dans les systèmes simple et binaire (a) mélange (BM-RC) et (b) mélange (BM-OM) sur l'argile naturelle ANF et le cupressus sempervirens CS	132
Figure IV- 17 : Effet du pH initial sur l'adsorption de BM, RC et OM sur l'argile naturelle (ANF) et le cupressus sempervirens (CS) en mélange binaire (a) BM-RC et (b) BM-OM. Conditions expérimentales : C ₀ (BM) = C ₀ (RC) = C ₀ (OM) = 300mg/L, dose de l'ANF = 0,2	

pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM), temps de contact = 3 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C.....	134
Figure IV- 18 : Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour les mélanges de BM-RC (a et b) et de BM-OM (c et d), pendant l'adsorption sur l'ANF (a et c) et le CS (b et d). Conditions expérimentales: C ₀ (BM) = C ₀ (RC) = C ₀ (OM) = 300mg/L, dose de l'ANF = 0,2 pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM) temps de contact = 3 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C.	136
Figure IV- 19 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants dans des mélanges binaires (a-b) BM-RC et (c-d) BM-OM. Conditions expérimentales : C ₀ (BM) = C ₀ (RC) = C ₀ (OM) = 300 mg/L, dose de l'ANF = 0,2 pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM), Volume = 200 mL, et Température = 25°C...	137
Figure IV- 20 : Adsorption à l'équilibre de (a-d) BM, (b-e) RC et (c-f) OM dans les systèmes simple, binaire sur l'argile naturelle ANF (a, b et c) le cupressus sempervirens (d, e et f) ...	141
Figure V- 1: Courbe de percée lors d'une adsorption sur colonne à lit fixe (Zaitan, thèse 2005).....	143
Figure V- 2 : Courbes de percée de (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM sur le cupressus sempervirens CS (concentration initiale de colorant : 50 mg/L, taille des particules : 200 µm, débit : 2 ml/min).....	148
Figure V- 3 : Evolution des capacités d'adsorption de (CS) au temps de percée t10% et à saturation t90% en fonction de la masse étudiée (0,3 ; 0,5 et 0,7 g) : (a) BM ; (b) RC ;(c) BB3 et (d) OM.....	152
Figure V- 4 : Courbes de percée de la sorption sur CS à différentes concentrations (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM (taille de particules : 200 µm, débit volumique = 2 ml/min, masse = 0,5 g)	160
Figure V- 5 : Courbes de percée obtenues pour l'adsorption dynamique du BM, du RC et OM sur le cupressus sempervirens (CS) à partir de solutions de colorant binaires et ternaire (a) BM-RC et (b) BM-OM. (Concentration initiale de colorant : 50 mg/L, masse : 0,3 g, taille des particules : 200 µm, débit : 2 mL/min).....	167

Liste des Tableaux

Tableau I- 1 : Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	15
Tableau I- 2 : Valeurs limites spécifiques de rejet des industries de textile (MEMEE 2014)	17
Tableau I- 3 : Valeurs CEC de plusieurs minéraux argileux	33
Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude	60
Tableau III- 1 : Pourcentage élémentaire d'argile naturelle ANF et de cupressus sempervirens CS.....	84
Tableau III- 2 : Groupes fonctionnels d'argile naturelle et de cupressus sempervirens déterminés par la méthode de Boehm	86
Tableau IV- 1 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF	99
Tableau IV- 2 : La constante sans dimension du modèle d'isotherme de Langmuir	101
Tableau IV- 3 : Paramètres de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF	103
Tableau IV- 4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur l'argile naturelle à différentes températures	107
Tableau IV- 5 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le cupressus sempervirens CS	117
Tableau IV- 6 : Paramètres de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le cupressus sempervirens CS.....	120
Tableau IV- 7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur le cupressus sempervirens à différentes températures	122
Tableau IV- 8 : Capacités d'adsorption maximales des différents adsorbants utilisés pour l'élimination du BM, du RC, du BB3 et d'OM	125
Tableau IV- 9 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption des mélanges binaires sur l'argile naturelle ANF et le cupressus sempervirens CS	138
Tableau V- 1 : Données expérimentales de l'influence de la masse d'adsorbant (CS) sur les courbes de percée des différents colorants.	150
Tableau V- 2 : Comparaison des capacités d'adsorption aux temps de percée et de saturation t10% et t90% des courbes de percée de BM, RC, BB3 et OM sur le (CS) pour la dose de 0,5g.	151
Tableau V- 3 : Comparaison des capacités d'adsorption maximales de différents adsorbants et le (CS) utilisés pour l'élimination quelques colorants.....	154
Tableau V- 4 : Données expérimentales de l'influence de la concentration initiale sur les courbes de percée des différents colorants en mode monocomposant.	161
Tableau V- 5 : Thomas et Yoon-Nelson modélisent les paramètres dans différentes conditions expérimentales	164
Tableau V- 6 : Paramètres de percée et capacités de sorption par le CS des différents colorants des mélanges binaires (BM-RC et BM-OM).....	168
Tableau V- 7 : Quantités de BM, RC et de l'OM adsorbées sur colonne à lit fixe en modes binaire et mono-colorant en présence du solide (CS).	169
Tableau V- 8 : Evolution du rapport $\frac{q_{mix}}{q_0}$ pour les mélanges (BM-RC) et (BM-OM) sur l'adsorbant (CS).	169

Liste des abréviations

ANF : Argile Naturelle de Fès

BM : Bleu de Méthylène

BB3 : Bleu Basique 3

CS : Cupressus Sempervirens

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du colorant (mg/L)

OM : Orange de Méthyl

q_e : Quantité de polluant par unité de masse de support (en mg/g)

RC : Rouge Congo

Introduction générale

De nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, pharmaceutiques, agroalimentaires, et particulièrement le textile) consomment d'énormes quantités d'eau potable et le volume d'eaux usées déversés par ces industries dans le milieu récepteur ne cesse de croître. Ainsi, au Maroc, ce volume y compris celui des ménages est estimé actuellement à près de 550 Millions m³/an (Célébration de La Journée Mondiale de l'Eau 2017) dont 58 Millions m³/an sont liés au secteur de l'industrie de textile. Les prévisions établies montrent que ces rejets atteindront 741 Millions m³/an à l'horizon 2030 (Mission I : DRPE- Août 2012), n.d.). Il importe donc que ces ressources en eaux, déjà réduites, soient efficacement protégées et traitées afin de produire une eau dont la qualité satisfait aux normes biologique et physico-chimique. De nos jours, la réutilisation des eaux usées reste encore limitée à seulement de 47,5 Millions m³/an, soit un taux de réutilisation de 9% (Célébration de La Journée Mondiale de l'Eau 2017).

Le développement technologique et l'expansion industrielle conduisent à la production d'une large variété de substances toxiques aussi bien organiques que minérales accidentellement ou d'une manière structurelle (par les rejets gazeux ou liquides). Ces différentes pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins néfastes sur la faune et la flore et leurs présences dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifient ses caractéristiques (saveur, couleur et odeur), la rendant impropre à la consommation et non exploitable. Parmi les polluants organiques les plus indésirables, on trouve les colorants qui présentent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur résistance à la biodégradabilité et leur accumulation dans la nature. Les industries de textile et de la teinture sont parmi les principales sources de pollution par les colorants organiques (Rajkumar et al. (2006), Pinheiro et al. (2004)) car elles déversent un volume important d'effluents liquides trop chargés en colorants acide et/ou basique, constituant ainsi une source de dégradation de l'environnement. Actuellement, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Il a été rapporté que les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques (El-Sayed G. O, 2011). La protection de notre environnement exige donc une maîtrise de la réduction de ces polluants. Face à la sensibilisation à cette problématique et la prise en conscience à l'échelle planétaire, ces rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi pour la

communauté scientifique et les décideurs industriels qui sont amenés à adapter les techniques d'analyses et proposer des procédés de dépollution bien adéquats.

Plusieurs techniques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants. Ces techniques peuvent être divisées en trois catégories : biologique, physiques et chimiques. Les plus utilisées sont : la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et les techniques membranaires, etc. Ces procédés classiques de purification ont montré leurs limites et ne permettent pas un abattement suffisant de ces composés. La méthode d'adsorption compte actuellement parmi les techniques les plus couramment employées pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques à partir des solutions aqueuses. Mais ce procédé exige de trouver un adsorbant dont le rapport efficacité/prix soit bénéfique du point de vue économique. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques. Toutefois, son coût élevé, sa désactivation facile et les difficultés de sa régénération se heurtent à son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. Les matériaux argileux et ceux issus de la biomasse sont également des candidats potentiels car ils reviennent moins chers et ont prouvé leurs efficacités vis-à-vis de plusieurs polluants organiques selon de nombreuses études réalisées ces dernières années sur l'adsorption en modes batch et continu (Ajibola et al. (2017), Arami et al. (2005), Emilia et al. (2014), Fernandez et al. (2010), Rozada et al. (2003)). Cependant, les colorants des eaux usées rejetées par les industries de textile et de teinture existent réellement sous formes de mélanges dans les rejets industriels, et très peu d'études portant sur le phénomène de la coadsorption, en mode batch, des colorants en systèmes binaire ont été mentionnées dans la littérature (Bentahar et al. (2017), Debnath et al. (2016)). En général, le processus d'adsorption des colorants en mélanges binaire met en jeu trois types d'effets possibles entre adsorbats présentés comme suit : synergisme, antagonisme et interaction entre adsorbats possibles entre adsorbats peuvent être considérés : synergisme, antagonisme et interactions entre adsorbats. Des investigations menées sur l'adsorption en mélanges binaires des couples : colorants jaune 2G/rouge brillant K-2G, Pb₂₊/MG (vert de malachite) et Red46/BY28 sur différents adsorbants évoquent l'effet d'antagonisme mis en jeu dans le processus entre les deux adsorbants (Gao et al. (2010), Wang et al. (2007), Meral Tubarik (2008)).

L'objet de ce travail de thèse est l'étude de l'adsorption, en modes batch et continu, de quatre colorants que nous avons sélectionnés comme modèles d'adsorbats, deux cationiques : le Bleu de Méthylène (BM) et le Bleu Basic 3 (BB3) et deux anioniques : le Rouge de Congo (RC) et l'Orange de Méthyle (OM) sur deux adsorbants naturels de la région de Fès : une argile minérale (ANF) et le cupressus sempervirens (CS).

En mode continu, les expériences d'adsorption ont été réalisées sur une colonne à lit fixe et flux descendant et les courbes de percée, exprimées en termes de concentration normalisée, définie comme étant le rapport entre les concentrations de colorant de l'effluent et de l'influent (C_{ef}/C_{in}), en fonction du temps (t), ont été exploitées pour évaluer les capacités optimales des adsorbants vis-à-vis de l'élimination des colorants. Cette dynamique de recherche a été initiée puis développée lors de travaux antérieurs réalisés au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée (LCMC) (Hadri et al. (2017)) et ceux qui sont actuellement en cours au Laboratoire de Procédés, Matériaux et Environnement (LPME) (Bencheqroun et al (2018), Bencheqroun et al. (2019), Hicham et al. (2019)) et notre objectif est d'instaurer un savoir-faire scientifique et technique permettant de développer de nouveaux procédés émergents pour la décoloration des effluents rejetés par différentes industries chimiques et notamment l'industrie de textile de la teinture.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres et est organisé comme décrit ci-dessous :

Le premier chapitre présente un état de l'art des connaissances nécessaires à la compréhension et l'interprétation des résultats obtenus dans les différentes parties abordées au cours de la thèse. Une première partie est consacrée à la pollution de l'eau, à l'historique des colorants, à leurs classifications ainsi qu'à leur impact sur le milieu récepteur. Une partie importante de la synthèse bibliographique a été consacrée aux différentes techniques de traitement des effluents liquides qui ont été réparties en trois catégories : procédés classiques, procédés d'oxydation avancée (POA) et procédé d'adsorption. La description des matériaux adsorbants, les différents facteurs influençant l'adsorption, les isothermes d'adsorption ainsi que les modèles cinétiques associés ont été également abordés. Enfin, une dernière partie de ce chapitre est dédiée à la présentation à l'adsorption batch et continue et aux modèles cinétiques correspondants.

Le second chapitre est consacré aux différents matériels et méthodes utilisés au cours de la partie expérimentale. Dans un premier temps, les produits chimiques utilisés et les méthodes de caractérisation des adsorbants sont présentés. Dans un deuxième temps, les différents protocoles expérimentaux de l'adsorption des colorants en modes batch et continu dans des systèmes à solutions aqueuses unique et multiple sont également détaillés.

Le troisième chapitre de ce mémoire est dédié aux résultats sur les caractérisations physico-chimiques des adsorbants utilisés lors de l'adsorption des colorants individuels ou mélangés en mode batch ou dynamique. Ces caractérisations ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour l'évaluation du potentiel des deux adsorbants naturels dans le procédé d'adsorption. Les méthodes analytiques spectrophotométrique pour la détermination des concentrations des colorants avant ou après adsorption ont été également établies.

Le quatrième chapitre présente les résultats d'adsorption des différents colorants textiles (BM, RC, BB3 et OM) sur deux adsorbants naturels : une argile minérale (ANF) et une biomasse le cupressus sempervirens (CS) de la région de Fès en mode batch à partir des solutions aqueuses simple et multiple en systèmes binaire. Plusieurs expériences ont été réalisées pour déterminer l'effet de différents paramètres d'adsorption tels que le pH, la concentration initiale de colorant, le temps de contact et les doses d'adsorbant et établir par la suite le modèle cinétique et les isothermes d'adsorption qui corrélerent les résultats.

Le cinquième chapitre est réservé à l'étude de l'adsorption en mode dynamique, sur une colonne à lit fixe, des colorants cationiques et anioniques à partir des solutions aqueuses simple et multiple des systèmes binaires sur l'adsorbant (CS). L'adsorption continue a été optimisée en examinant l'effet des paramètres concentrations initiales en colorants et quantités d'adsorbants et les courbes de rupture ont été simulées par les modèles de Thomas et Yoon-Nelson sur une colonne à flux descendant.

Les principales avancées émanant des résultats de ce travail de thèse ont été dégagées sous forme de conclusion générale et les perspectives proposées permettent de clôturer le manuscrit.

Chapitre I : Pollution de l'eau et technologies de dépollution

Ce chapitre est dévoué à la présentation d'une synthèse bibliographique portant sur les principaux polluants des eaux usées provenant des activités des industries de textile dont les colorants sont un constituant important de ces eaux, sur leurs impact sur l'environnement, et les principaux procédés impliqués dans leurs traitement. En outre, dans le but d'exploiter les mécanismes des processus de décoloration des eaux usées dans cette thèse, le procédé d'adsorption est également bien présenté dans ce chapitre.

L'industrialisation, bien qu'elle soit un facteur important de développement économique, est une cause majeure de la détérioration de l'environnement (Khan and Malik 2018). Les industries sont les plus grands émetteurs de polluants, l'industrie textile génère des effluents liquides très polluants en raison des grandes quantités d'eau utilisées dans le traitement des tissus (Bhatia 2017). Dans cette industrie, des eaux usées de composition différente sont produites, dont l'eau colorée libérée lors de la teinture des tissus peut être la plus problématique puisque même une trace de teinture peut rester très visible (Qin et al. 2007). C'est par cette industrie que sont rejetées les plus grandes quantités de déchets aqueux et d'effluents de teinture issus du processus de teinture, avec à la fois une forte persistance des couleurs et une demande biologique en oxygène (DBO) élevée (Wang et al. 2007). Le rejet d'eaux usées textiles est directement ou indirectement lié aux diverses maladies humaines et à la pollution de l'environnement (Joshi et al. 2010). La présence de colorants dans les masses d'eau n'est pas seulement un problème esthétique, mais empêche également la pénétration de la lumière du soleil à la surface de l'eau, perturbant ainsi l'écosystème (Hassan and Carr 2018). Il est donc essentiel d'utiliser des stratégies de traitement (Orts et al. 2018), visant à assurer la durabilité de l'environnement pour les générations futures (Jordão et al. 2019) grâce à des technologies de traitement physiques, chimiques et biologiques ou une combinaison de celles-ci (Lellis et al. 2019).

I. Pollution de l'eau

I.1 Définition

La pollution de l'eau est toute altération de la qualité de l'eau qui peut être dommageable pour l'être humain ou les organismes aquatiques ou qui peut interférer avec l'utilisation bénéfique de l'eau ou avec le fonctionnement naturel des écosystèmes. La pollution peut être d'origine naturelle : glissement de terrain ou chute des feuilles (State 2013), mais elle est le plus souvent due aux rejets de déchets industriels et commerciaux, des pratiques agricoles, des activités humaines et, plus particulièrement, des modèles de transport (Wang et al. 2017)(James). Ainsi, la pollution de l'eau dépend fortement de la quantité de substance polluante libérée et dans quel volume d'eau elle est rejetée.

I.2. Source de la pollution

La pollution de l'eau est essentiellement due aux actions humaines et aux certains événements naturels. L'entrée naturelle de polluants dans les réservoirs d'eau peut se faire par

diverses activités, comme : a) l'eau de pluie qui est une source naturelle importante de la pollution de l'eau, qui dissout les polluants de l'air et fait descendre la matière particulaire entraînée. b) La présence des roches et de volcans souterrains sous les masses d'eau peut également être la source de certains types des métaux toxiques, à l'exemple de l'arsenic, du sélénium et bien d'autres. c) La chute de feuilles, de brindilles et d'autres parties de la végétation environnante peut également enrichir les eaux (Helmer et al.). L'origine anthropique de la pollution de l'eau due directement ou indirectement à l'homme. Elle résulte des actions humaines menées pour améliorer et simplifier la vie à travers les innovations technologiques (Barbera and McConnell 1990). La croissance de la population humaine, les pratiques industrielles et agricoles sont les principales causes de pollution.

- La pollution industrielle : avec les rejets des produits chimiques non biodégradables tels que les colorants, les hydrocarbures, les matières radioactives et les cendres volantes, qui produisent des effets dévastateurs sur les milieux aquatiques (Dwivedi 2017).
- La pollution agricole : résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques tels que les engrais, les herbicides et les pesticides sur les sols, des activités maraîchères et des élevages, représentent un grave danger pour la vie (Savci 2012).
- La pollution domestique : résultant de la collecte et du traitement des eaux usées provenant des activités domestiques et qui sont généralement chargées de graisses, des débris organiques azotées, de germes fécaux, de détergents et de solvants (Of et al. 2001).
- La pollution accidentelle : résulte d'un fait soudain, indépendant de la volonté de l'homme (accidents, incendies, échappement de gaz ou des produit toxiques des usines) et qui viennent perturber l'écosystème.

I.3. Effet sur l'environnement

Les effets des polluants peuvent varier en fonction de leurs types et de leurs sources. Par exemple, les métaux lourds, les colorants et certains autres polluants organiques ont été identifiés comme cancérigènes, hormones, produits pharmaceutiques et cosmétiques, les déchets de produits de soins personnels sont connus sous le nom de perturbateurs endocriniens (Adeogun et al. 2016). Ces polluants, qui pénètrent dans la masse d'eau par

divers canaux mais principalement d'origine anthropique, sont devenus une grande préoccupation pour les écologistes en raison des divers dangers qu'ils représentent pour l'environnement.

- La pollution par les métaux lourds : Les métaux lourds sont en tête de liste des polluants inorganiques avec un large éventail d'effets négatifs sur les organismes aquatiques, les plantes et l'homme. Les métaux lourds sont rejetés dans l'environnement par différentes voies telles que les industries, les activités minières, les activités agricoles, etc (Cao et al. 2017). Les métaux biodisponibles présents dans le sol peuvent être absorbés par les plantes, entraînant un grave dysfonctionnement du métabolisme des plantes (Asgari et al. 2017). On sait également que les concentrations élevées d'ions de métaux lourds endommagent la membrane cellulaire, affectent l'enzyme impliquée dans la production de chlorophylle, réduisant ainsi le taux de photosynthèse et affectent la reproduction des plantes via une diminution du pollen et de la viabilité des graines (Xun et al. 2017).

- La pollution par les polluants organiques : Les polluants organiques sont très variés avec une vaste gamme de toxicité. Parmi la liste des polluants organiques qui ont été une grande menace pour les organismes aquatiques, les plantes et les humains, on trouve les colorants, les produits pharmaceutiques végétaux et animaux, les déchets de produits de soins personnels ainsi que les polluants organiques du pétrole. Un groupe de produits chimiques appelés produits chimiques perturbateurs endocriniens (EDC) appartient également au groupe des polluants organiques, qui sont classés comme contaminants émergents. Les EDC sont décrits comme des agents externes qui interfèrent avec les activités hormonales, affectant ainsi la reproduction, le développement ou le comportement homéostatique normal (Jung et al. 2015).

II. Historique des colorants

II.1. Définition et Historique

Les composés organiques colorés pourraient être nommés colorants dans le cas où ils peuvent partager leur couleur avec d'autres matériaux. Ainsi, la couleur du colorant devient une partie intégrante de ces matériaux. Tous les composés organiques ne peuvent pas être des colorants, en raison de l'existence de caractéristiques différentes. Ils ont au moins un groupe chromophore, qui est le groupe porteur de la couleur (accepteur d'électrons) ; absorbent de la lumière dans le spectre visible (400-750 nm) ; ont un système conjugué avec une alternance de liaisons simples et doubles (bonds π) ; et ont des groupes auxochromes (donneur

d'électrons). Ces groupes peuvent être ionisables, et ils confèrent aux colorants la capacité de fixer la matière textile (aides à la couleur)(Xu and Langford 2001), (Broadbent 2001).

Depuis l'Antiquité, l'homme a cherché dans le monde entier des matériaux pour se parer et parer son environnement en utilisant une gamme limitée de colorants naturels d'origine animale et végétale, en exemple l'alizarine (18) extraite sous forme de glycoside de l'acide rubiénythrique de la garance qui était utilisée par les Egyptiens, Indigo (16) obtenu à partir de l'Indigofera, la purpie tyrienne (6,6'-dibromoindigo), préparée à partir de l'escargot de mer *Murex brandaris*, est utilisée depuis l'époque romaine (Degano et al. 2009)(Morris et al. 1992). Cependant, en 1856, la préparation du premier colorant synthétique par William H Perkin a fait réagir de l'aniline avec une solution acide de dichromate de potassium pour tenter de préparer la quinine, médicament antipaludique. À partir du mélange réactionnel sombre et goudronneux, il a isolé un composé violet soluble dans l'eau qui teignait directement la laine et la soie lorsqu'il était immergé dans sa solution (Morris et al. 1992)(Barnett and Barnett 2013). Perkin a non seulement découvert le premier grand colorant synthétique, mais il a donné naissance à de nombreux autres secteurs importants de l'industrie chimique moderne, il a créé une usine pour la production à grande échelle d'aniline et pour la fabrication de ce colorant, appelé plus tard Mauveine. Par rapport aux colorants naturels, les colorants synthétiques sont mieux à même de répondre aux exigences techniques de plus en plus rigoureuses d'aujourd'hui en termes de stabilité, de solidité, etc.

La croissance de l'industrie de la construction, à l'échelle mondiale, a été un facteur important contribuant à la demande de colorants, de pigments et d'intermédiaires (Murugesan 2007). Un facteur important de consommation à court terme est le changement de mode, qui dicte les types de couleurs utilisées. On estime que plus de 10 000 colorants et pigments différents sont utilisés industriellement et plus de 7.10^5 tonnes de colorants synthétiques sont produits chaque année dans le monde (Ogugbue and Sawidis 2011)(Robinson et al. 2001). L'augmentation considérable du type et du nombre de colorants a mené à une classification obligatoire en fonction de leur structure, de leur source, de leur couleur, de leur solubilité et de leurs méthodes d'application.

II.2. Classification des colorants

La classification des colorants textiles est devenue incontournable en raison de l'augmentation remarquable du type et du nombre des colorants. Les colorants peuvent être classés en fonction de leur origine (naturelle ou synthétique, animale ou végétale), de leur

mode d'application (colorants de cuve, directs, mordants), ou de la classe chimique à laquelle appartiennent leurs chromophores. Ils peuvent également être classés en fonction de leur couleur (Ferreira et al. 2004)(Rosenberg 2008).

Le système le plus approprié pour la classification des colorants est celui de la structure chimique. Ce système présente de nombreux avantages. Premièrement, il permet d'identifier facilement les colorants comme appartenant à un groupe ayant des propriétés caractéristiques. Deuxièmement, et c'est le plus important, c'est la classification la plus utilisée par les chimistes et les spécialistes des colorants synthétiques. Ils peuvent facilement identifier les colorants avec des phrases telles qu'un jaune azoïque, un rouge anthraquinone et un bleu phtalocyanine (Gregory and Introduction 1990).

II.2.1 Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Un chromophore est un arrangement de doubles liaisons conjuguées (alternées) fournissant une configuration d'électrons qui peuvent absorber le rayonnement dans la partie visible du spectre électromagnétique (Kiernan and Kiernan 2009).

II.2.1.1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont la plus grande classe de colorants synthétiques. Environ 70 % de tous les colorants utilisés dans l'industrie sont des colorants azoïques. Ils sont largement utilisés dans les industries du textile, des cosmétiques, du cuir, de pharmacie, du papier, de peinture et d'alimentation (Gupta 2009; Publishing et al. 2014). L'énorme succès des colorants azoïques est dû à la simplicité de la réaction de couplage, les immenses possibilités de variations structurelles et d'adaptation aux besoins des applications les plus diverses de ces colorants, et l'extinction molaire souvent très élevée des composés azoïques (Benkhaya et al. 2017).

Les colorants azoïques contiennent au moins une double liaison azote-azote ($N=N$), mais de nombreuses structures différentes sont possibles (Chung 2016), Nitro 2017). Le groupe azoïque est attaché à deux groupes dont au moins un noyau, mais plus généralement, les deux sont des noyaux aromatiques (Kiernan and Kiernan 2009) (figure I-1).

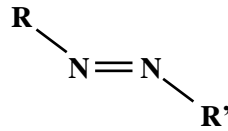


Figure I- 1 : Exemple d'un groupe azoïque attaché à deux groupes différents

Les colorants anthraquinoniques constituent la deuxième classe la plus importante après les colorants azoïques (Saranraj 2013). Les colorants anthraquinoniques appartiennent au groupe des colorants les plus durables, de sorte qu'ils sont souvent utilisés dans des produits qui doivent satisfaire à des exigences strictes en matière de résistance au rayonnement solaire et aux conditions ambiantes (Mohamed et al. 2007). La plupart des colorants anthraquinoniques ont des coefficients d'extinction molaire élevés et de fortes bandes d'absorption dans la région des grandes longueurs d'onde. La photostabilité des colorants anthraquinoniques est également excellente, du moins pour leur application en teinture textile (Li et al. 2007). C'est pourquoi les colorants anthraquinoniques ont été utilisés pour l'application dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

La structure anthraquinonique est l'élément de base de ces colorants et d'autres dérivés peuvent être construits autour de la structure anthraquinonique. Il peut y avoir de nombreuses substitutions, y compris des jonctions avec d'autres systèmes de cycles fusionnés (Kiernan 2001). Les anthraquinones sont structurellement construites à partir d'un cycle anthracène (un cycle aromatique tricyclique) sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure I-2) (Diaz-mun and Miranda 2018).

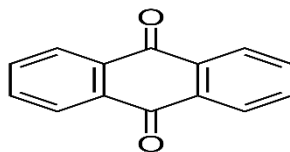


Figure I- 2 : Structure des colorants anthraquinoniques

II .2.1.2 Colorants indigoïdes

Comme l'anthraquinone, la benzodifuranone et les colorants carbonyles aromatiques polycycliques, les colorants indigoïdes contiennent également des groupes carbonyles (figure I-3). Ce sont également des colorants de cuve.

Les colorants indigoïdes représentent l'une des plus anciennes classes de colorants connues (Hunger). Jusqu'à la fin du XIXe siècle, l'indigo était obtenu à partir de sources naturelles et, avec l'avènement de l'industrie chimique moderne, il est devenu l'une des premières molécules naturelles à être synthétisées. Aujourd'hui, la quasi-totalité de l'indigo commercialisé est produit de manière synthétique, et en général, la production industrielle de marque est basée sur des variations de la méthode Pflegers (Głowacki et al. 2012). L'indigo est utilisé presque exclusivement pour la teinture des jeans et des vestes en denim (Erwin Rosenberg 2008).

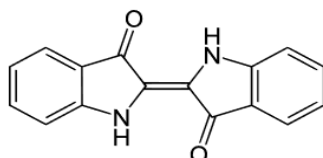


Figure I- 3 : Structure des colorants indigoïdes

II.2.1.3 Colorants phtalocyaniques

La phtalocyanine est un composé macrocyclique aromatique de couleur bleu-vert intense qui est largement utilisé dans la teinture (figure I-4), et il possède un système d'électrons π hautement conjugués, une absorption intense dans la région proche de l'infrarouge (Durmus 2008). Les phtalocyanines présentent un certain nombre de propriétés uniques, telles qu'une stabilité accrue, une flexibilité architecturale, des propriétés de coordination diverses et des caractéristiques spectroscopiques améliorées, qui en font un produit de grand intérêt dans divers domaines scientifiques et technologiques (Safinaz 2015).

On rapporte que les phtalocyanines ont des propriétés optoélectroniques intéressantes et qu'elles ont été utilisées dans de nombreuses nouvelles applications telles que les cristaux liquides, les dispositifs optiques et électroniques, les capteurs chimiques, l'optique non linéaire et les assemblages fibreux, en plus des encres d'imprimerie et des peintures, en raison de leurs propriétés (Thimiopoulos et al. 2014).

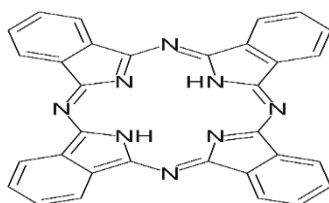


Figure I- 4 : Structure des colorants phtalocyaniques

II.2.1.4 Colorants xanthène

Les colorants xanthène contiennent un noyau xanthylium ou di-benzo-g-pyrane comme chromophore avec un groupe amino ou hydroxy méta par rapport à l'oxygène (figure I-5) (Ganeev et al. 2018). Les xanthènes sont souvent fluorescents. La plupart des colorants au xanthène sont classés comme colorants basiques par leur méthode d'application ; des colorants acides peuvent être produits par l'introduction de groupes acide sulfonique. Les colorants xanthènes sont regroupés en tant que dérivés diphenylméthane, triphénylméthane, aminohydroxy et fluorescents. Les colorants xanthènes ont plusieurs caractéristiques : une forte absorption et luminescence, une excellente résistance à la lumière, une faible toxicité in vivo et une solubilité relativement élevée dans l'eau. De nombreuses utilisations de ces colorants ont été signalées. Ils sont utilisés comme colorants pour le papier, les peintures, les textiles, les agents anticancéreux, les encres, les antibactériens, les insecticides, les biomarqueurs et les teintures (Dare et al. 2003).

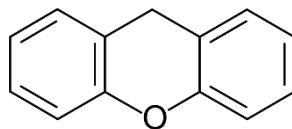


Figure I- 5 : Structure des colorants xanthène

II.2.1.5 Colorants soufrés

Les colorants au soufre ne possèdent pas de structures chimiques bien définies ni de composition cohérente ; ils sont simplement spécifiés avec la matière première et le procédé de fabrication. Les liaisons soufrées font partie intégrante du chromophore et sont essentiellement un mélange complexe d'espèces moléculaires polymériques comprenant une grande proportion de soufre sous forme de liaisons sulfure (-S-), disulfure (-S-S-) et polysulfure (-S_n-) dans des cycles hétérocycliques. Les systèmes chromophores sont basés sur le thiazole, la thiazone, les thianthrènes et la phénouthiazonethioanthrone (figure I-6) (Gregory and Introduction 1990).

Les colorants au soufre sont principalement utilisés pour la teinture de matières textiles cellulosiques ou de mélanges de fibres cellulosiques avec des fibres synthétiques, mais ils trouvent également des applications spécifiques dans la teinture de la soie et du papier en quantités limitées et l'utilisation sur certains types de cuirs. Parmi les colorants synthétiques, les colorants au soufre ont la gamme de couleurs la plus terne de toutes les classes de

colorants, sont peu coûteux et présentent un excellent pouvoir lavant et une bonne résistance à la lumière (Nguyen and Juang 2013).

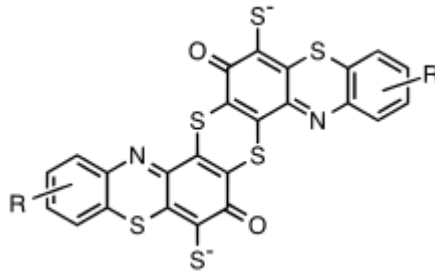


Figure I- 6 : Structure des colorants soufrés

II.2.1.6 Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants contiennent des groupes nitro ou nitroso comme chromophores, conjugués à un groupe donneur d'électrons via un système aromatique (figure I-7) (Kiernan and Kiernan 2009). Les composés nitroso n'ont pas eux-mêmes de propriétés colorantes, mais sont capables de former des complexes métalliques qui sont soit des pigments, soit si le composé de départ porte des groupes hydrophiles, des colorants aréacides.

Ces colorants n'ont aujourd'hui qu'une importance commerciale mineure, mais présentent un intérêt pour leurs petites structures moléculaires. Les premiers colorants nitro étaient des colorants acides utilisés pour la teinture des fibres animales naturelles comme la laine et la soie (Gregory and Introduction 1990).

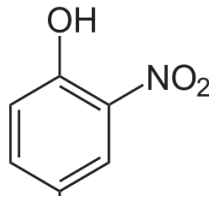
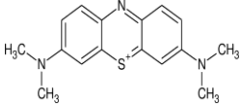
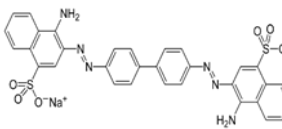
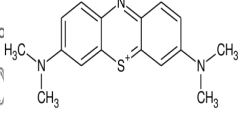
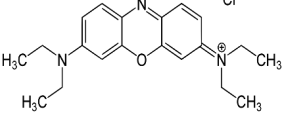


Figure I- 7 : Structure des colorants nitrés et nitrosés

II.2.2 Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de quatre colorants appartenant à des familles différentes. Le tableau I-1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau I- 1: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

Nom	Bleu de Méthylène	Rouge Congo	Bleu Basique 3	Orange de Méthyl
Famille	Colorant basique	Colorant acide	Colorant basique	Colorant acide
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Appellation	3,7-Bis (Diméthylamino) Phenothiazinylium Chloride	acide benzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique	Phénoxazine-5-ium, 3,7-bis (diéthylamino) -, chlorure	Sel de sodium de l'acide 4-diméthylaminoazobenzène-4'-sulfonique
Masse molaire (g/mol)	319,85	696,665	359,90	327,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	40	25	40	5
λ_{max}	665	497	654	466
Structure				

II.3. Impact environnemental des colorants

L'industrie de textile est responsable d'une longue liste d'impacts environnementaux (Muthu and Approach). Les principaux dégâts causés par l'industrie de textile à l'environnement, sont celles qui résultent des rejets des effluents non traités dans les masses d'eau (Lellis et al. 2019), qui constituent normalement 80% des émissions totales produites par cette industrie. Les colorants sont généralement les premiers contaminants à être reconnus dans une eau usée car la présence de très faibles quantités de colorants (< 1 mg/L pour certains colorants) dans l'eau, qui sont néanmoins très visibles, affectent gravement la qualité esthétique et la transparence dans les plans d'eau tels que les lacs, les rivières et autres, entraînant des dommages à l'environnement aquatique (Pereira and Alves).

II.3.1 Toxicité des colorants

Les industries textiles produisent de grandes quantités de déchets liquides (Sharma et al. 2018). Ces effluents sont chargés en colorants et en produits chimiques, dont certains sont non biodégradables et cancérigènes constituant ainsi un des facteurs de risque, pour la santé humaine et de nuisance pour l'environnement (Khan and Malik 2018). Les colorants sont

capables d'altérer les propriétés physico-chimiques du sol. Il a été observé que la nature toxique des colorants entraîne la mort des microorganismes du sol qui, à leur tour affectent la productivité. Ainsi, ces colorants conduisent à la détérioration des masses d'eau qui se traduit par la réduction de la pénétration de la lumière à travers l'eau ce qui diminue l'activité photosynthétique, causant un déficit en oxygène et dérégulant les cycles du biote aquatique (Hassaan and Nemr 2017). De nombreux colorants sont fabriqués à partir d'agents cancérigènes connus comme la benzidine et sont également connus pour s'accumuler, ce qui constitue une menace sérieuse (Ito et al. 2016).

La cancérogénicité des colorants azoïques à l'origine d'aromati-amines dangereuses, qui constituent une part importante des colorants textiles, est bien connue. Certains colorants azoïques ont été associés au cancer de la vessie chez l'homme, à des sacromes spléniques, des hépatocarcinomes et des anomalies nucléaires chez les animaux de laboratoire et à des aberrations chromosomiques dans les cellules de mammifères (Copaciu et al. 2013).

II.3.2 Législation environnementale

La législation gouvernementale relative au rejet liquide chargé en colorants est de plus en plus stricte, en particulier dans les pays les plus développés et en développement (Robinson et al. 2001). L'application de la loi continuera à garantir que les industries textiles et autres industries utilisant des colorants traitent leurs effluents en conformité avec les normes requises.

Depuis 2003, le Maroc a intensifié ses efforts pour renforcer son cadre juridique national en matière d'environnement et le rendre plus efficace. Les déversements, écoulements, rejets, dépôts directs ou indirects que le décret n° 2-04-553 du 24 Janvier 2005, regroupe sous le vocable de «déversement», qu'ils soient effectués dans une eau superficielle ou souterraine et s'ils sont susceptibles d'en modifier les caractéristiques physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques, doivent faire l'objet d'une autorisation accordée par l'Agence de Bassin Hydraulique. Cette autorisation doit respecter une procédure d'autorisation de déversement et doit fixer notamment des valeurs limites de rejet. Le tableau I-2 précise les limites réglementaires de ces rejets

Tableau I- 2 : Valeurs limites spécifiques de rejet des industries de textile (MEMEE 2014)

Paramètres	VLSR des industries de textile	Date d'effet
Débit (m ³ /t.PF)	80 (Textile chimique) 150 (Textile végétale) 200 (Textile animale)	
Température (°C)	40	
pH	6-9	Janvier 2018
DBO ₅ (mg/L)	140	
DCO (mg/L)	500	
MES (mg/L)	50	
Huile et graisse (mg/L)	30	

III. Procédé de traitement des effluents aqueux chargés en colorants

Les polluants organiques présents dans les eaux usées non traitées sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée pour pouvoir être rejetés en toute sécurité dans les masses d'eau douce. Le traitement des effluents textiles exige donc l'application de technologies respectueuses de l'environnement et offrant un potentiel appréciable de récupération d'eau de qualité.

Le type de traitement appliqué aux effluents liquides dépend des caractéristiques de l'effluent à traiter telle que la nature du polluant, sa concentration, sa charge, ..., etc .

Les procédés de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles se divisent en deux types : procédés classiques et avancés. Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont discutés dans les sections qui suivent.

III.1. Procédés classiques

III.1.1 Procédés physiques

Parmi les premières méthodes utilisées pour le traitement des eaux usées industrielles figurent les opérations unitaires physiques, dans lesquelles des forces physiques sont appliquées pour éliminer les contaminants. Les méthodes physiques éliminent les matières solides grossières plutôt que les polluants dissous (Simate et al. 2011). Les méthodes

physiques comprennent des procédés comme la filtration membranaire, la coagulation/floculation (Golob et al. 2005), l'osmose inverse (Al-Bastaki 2004) et l'adsorption pour laquelle nous avons consacré un paragraphe à part entière dans ce qui suit.

III. 1.1.1 Filtration membranaire

Cette méthode est essentiellement basée sur la séparation de certaines substances présentes dans les eaux usées par perméabilité sélective à travers une membrane (Singh et al. 2019), sous l'action d'un gradient de pression. Actuellement, l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration sont les procédés de séparation par membrane sous pression qui sont utilisés pour le traitement des eaux usées de teinture (Thamaraiselvan and Noel 2015). L'osmose inverse est adaptée à la décoloration et l'élimination en une seule étape de tous les sels minéraux, les colorants réactifs hydrolysés et les composés chimiques présents dans les eaux usées de teinture. La nanofiltration, un autre procédé de séparation sur membrane, est utilisée pour isoler les solutions salines contenant des cations et des anions monovalents des eaux usées de teinture (Marcucci et al. 2003).

III.1.1.2 Coagulation – floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique fiable, économique et efficace pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile (Allegre et al. 2004; Freitas et al. 2015)(Allegre et al. 2004). Quelle que soit la nature de l'échantillon traité, et le schéma de traitement global appliqué, la coagulation-floculation est généralement incluse, soit comme étape préalable, soit comme étape postérieure au traitement. L'efficacité de la coagulation-floculation affecte fortement la performance globale du traitement ; par conséquent, l'augmentation de l'efficacité de l'étape de coagulation semble être un facteur clé pour l'amélioration de l'efficacité globale du traitement. L'ensemble du procédé de traitement par coagulation - floculation peut être divisé en deux processus distincts, qui doivent être appliqués consécutivement. Le premier, appelé coagulation, est le processus par lequel la suspension ou la solution colloïdale se déstabilisent par addition des agents coagulants appropriés, généralement des sels d'aluminium ou de fer (: le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Das et al. 2013; Shak and Wu 2014). Le deuxième sous-processus, appelé floculation, fait référence à l'induction de particules déstabilisées afin de se rassembler, d'entrer en contact, et par conséquent, de former de floccs, qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration (Prakash et al. 2014).

III.1.2 Procédés chimiques

Les méthodes d'oxydation chimique utilisent divers agents oxydants, tels que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le permanganate (MnO_4). La modification de la composition chimique d'un composé ou d'un groupe de composés a lieu en présence de ces agents oxydants, et les molécules de colorant deviennent donc susceptibles de se dégrader, puis éliminés en toute sécurité dans les cours d'eau récepteurs sans aucun effet écologique négatif ni risque pour la santé humaine (Belmont et al. 2004).

III.1.2.1 Ozonation

L'ozonation est généralement adoptée pour la désinfection de l'eau, mais elle présente également un potentiel élevé en tant que méthode de prétraitement. L'ozone est connu pour être un très bon agent oxydant car il possède une grande instabilité, par rapport à d'autres agents oxydants comme le chlore et le peroxyde d'hydrogène. Il est capable de dégrader efficacement plusieurs composés phénoliques, avec l'avantage que les produits oxydés sont généralement moins toxiques que les composés parents (Arvanitoyannis and Kassaveti 2008).

III.1.2.2 Echange d'ions

Dans la méthode de l'échange d'ions, une résine échangeuse d'ions est utilisée et les eaux usées colorées permettent de passer dessus jusqu'à ce que les sites d'échange disponibles soient saturés (Singh et al. 2019). Cette méthode permet d'éliminer les colorants anioniques et cationiques des eaux usées avec certains avantages tels que l'absence de perte d'adsorbant, la récupération du solvant après utilisation et l'élimination des colorants solubles (Yargeau 2012).

III.1.2.3 Précipitation chimique

La précipitation chimique est un processus d'ajustement du pH principalement utilisé pour éliminer les métaux dissous des déchets aqueux. Un acide ou une base est ajouté à une solution pour ajuster le pH à un point où les constituants à éliminer atteignent leur solubilité la plus faible (Rao et al. 2017). La solubilité des métaux diminue à mesure que le pH augmente et les ions métalliques précipitent hors de la solution sous forme d'hydroxyde. Les métaux peuvent être précipités en ajoutant des agents alcalins, tels que la chaux ou la soude caustique pour élever le pH.

III.1.2.4 Oxydation et réduction

L'oxydation et la réduction modifient la forme chimique d'une matière dangereuse, et les produits finis sont moins toxiques, ce qui modifie sa solubilité, sa stabilité ou sa séparabilité, ou la modification d'une autre manière pour la manipulation ou l'élimination. Dans toute réaction d'oxydation, l'état d'oxydation d'un composé est augmenté tandis que l'état d'oxydation d'un autre composé est réduit. Le composé qui fournit l'oxygène, le chlore ou un autre ion négatif est appelé agent oxydant. Le composé qui fournit l'ion positif et accepte l'oxygène est appelé agent réducteur. Les solides doivent se trouver dans une solution. Les réactions peuvent être explosives. La composition des déchets doit être bien connue pour éviter la production accidentelle de produits finis plus toxiques ou plus dangereux. La réaction peut être renforcée par catalyse, électrolyse ou irradiation. La réduction abaisse l'état d'oxydation d'un composé. Les agents réducteurs comprennent les composés de fer, d'aluminium, de zinc et de sodium.

III.1.3 Procédés biologiques

Un certain nombre d'approches biotechnologiques ont suscité de l'intérêt en ce qui concerne la lutte contre la pollution par les colorants azoïques de manière éco-efficace, principalement grâce à l'utilisation des microorganismes. Les colorants azoïques sont xénobiotiques par nature et récalcitrants à la biodégradation. Les méthodes de traitement biologiques ont une immense capacité à dégrader ces colorants et à résoudre le problème des polluants superflus et de la haute teneur en DBO/DCO des effluents des industries de textiles (Yildiz 2012). Différentes catégories taxonomiques de micro-organismes (bactéries, champignons, algues) et de plantes ont le potentiel d'éliminer les colorants des eaux usées des textiles. En outre, le traitement des eaux usées textiles par système biologique est respectueux de l'environnement et peu coûteux. Il provoque la dégradation des colorants synthétiques par des microorganismes en un composé inorganique comparativement moins toxique en raison de la rupture de la liaison (c'est-à-dire le groupe chromophorique) et aide finalement à éliminer les colorants (Bhatia et al. 2017). Le traitement biologique des eaux usées textile se produit selon deux modes : traitement en aérobie (en présence de l'oxygène), et traitement en anaérobie (en absence de l'oxygène).

III .1.3.1 Traitement aérobie

Le traitement biologique aérobie est effectué en présence d'oxygène par des micro-organismes aérobies (principalement des bactéries) qui métabolisent la matière organique des eaux usées, produisant ainsi davantage de micro-organismes et de produits finaux inorganiques (principalement du CO₂, du NH₃ et du H₂O) (Umiejewska 2019).

Les colorants présents dans les eaux usées textiles possédant une structure chimique complexe et un poids moléculaire important (azoïques, colorants acides,..) se sont révélés persistants à ce mode de traitement en milieu aérobie car la réduction de la liaison azoïque est généralement entravée en présence d'oxygène (Ola et al. 2010). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

III.1.3.2 Traitement anaérobie

En revanche, le traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des bactéries dans un environnement en absence d'oxygène. Les processus anaérobies conduisent à la formation du méthane et du dioxyde de carbone (Yildiz 2012).

La décoloration anaérobie implique une réaction d'oxydoréduction avec de l'hydrogène plutôt que de l'oxygène moléculaire libre dans le système aérobie, ce qui permet de décolorer les colorants azoïques et d'autres colorants hydrosolubles (Robinson et al. 2001). La réduction anaérobie des colorants azoïques peut être un procédé de traitement efficace et économique pour éliminer la couleur des eaux usées textiles (Saratale et al. 2011). La dégradation des colorants azoïques se produit préférentiellement en anaérobiose ou à des concentrations limitées en oxygène, agissant comme accepteurs finaux d'électrons pendant la respiration microbienne. L'oxygène, lorsqu'il est présent, peut entrer en compétition avec les colorants (Bromley-Challenor et al. 2000). Dans des conditions anaérobies, les colorants azoïques sont dégradés et provoquent la formation des amines aromatiques, qui peuvent être plus toxiques, que les composés initiaux (Vanhulle et al. 2008).

III.2. Procédés d'oxydation avancée

Les limites des techniques d'oxydation conventionnelles peuvent être surmontées par le développement de procédés d'oxydation dits avancés (POA) qui utilisent des agents oxydants puissants (O₃, H₂O₂) et/ou des catalyseurs (Fe, Mn, TiO₂) en présence ou en l'absence d'une

source d'irradiation. Les POA impliquent principalement la génération d'un agent oxydant, qui est un oxydant très puissant et non sélectif radical hydroxyle (OH•) ((E° = 2,8 V/ESH à 25°C)). Il est capable d'oxyder tous les types des polluants inorganiques et organiques réfractaires présents dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées industrielles.

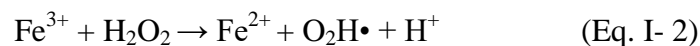
III.2.1 Procédés chimiques d'oxydation avancée

III .2.1.1 Procédé Fenton

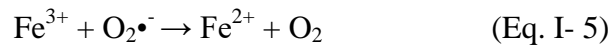
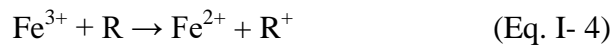
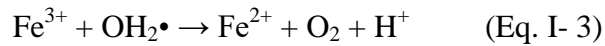
L'une des procédés les plus connus est l'oxydation avec une combinaison de peroxyde d'hydrogène et de Fe²⁺ (réactif de Fenton) (en milieu acide). Il en résulte la formation des radicaux puissants (OH•), qui sont capables d'attaquer les composés organiques réfractaires et toxiques des eaux usées par la réaction suivante (Eq. I- 1) :



Le procédé de Fenton peut être appliqué efficacement lorsque la valeur optimale du pH du milieu aqueux pollué est d'environ 2,8-3,0. En effet, dans ces conditions, la réaction de Fenton peut être propagée par le comportement catalytique du couple Fe³⁺/Fe²⁺. Il est intéressant de noter que seule une petite quantité catalytique de Fe²⁺ est nécessaire, car cet ion est régénéré à partir de la réaction dite Fenton-like réaction (Eq. I- 2) entre Fe³⁺ et H₂O₂ (Haber and Weiss 1932).



Par rapport à OH•, le radical OH₂• formé est caractérisé par un pouvoir d'oxydation plus faible et, par conséquent, est nettement moins réactif vis-à-vis des composés organiques (Bielski et al. 1985). Il a été signalé que les composés de type Fenton-like selon la réaction (Eq. I-2) est beaucoup plus lente que la réaction de Fenton elle-même (Eq. I-1) (Brillas et al. 2009). En fait, le Fe²⁺ peut être régénéré plus rapidement par la réduction de Fe³⁺ avec OH₂• à partir de la réaction (Eq. I- 3) (Gao et al. 2004), avec un radical organique R• provenant de la réaction (Eq. I- 4) et/ou avec l'ion superoxyde (O₂•⁻) provenant de la réaction (Eq. I- 5) (Walter G. Rothschild and A. O. Allen 1958).



Il est également important de souligner que l'efficacité de ce procédé dépend fortement de divers facteurs tels que la température, le temps de contact, le pH, et la concentration en H_2O_2 et en Fer, qui contrôlent la capacité de régénération du Fe^{2+} à partir du Fe^{3+} produit pendant le processus et le taux d'oxydation des matières organiques par l' $\text{OH}\cdot$ généré.

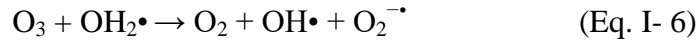
Fondamentalement, les avantages du procédé de Fenton pour le traitement des eaux usées sont divers : le Fe^{2+} est abondant et non toxique, le peroxyde d'hydrogène peut être facilement manipulé et c'est un composé respectueux de l'environnement. Aucun composé chloré n'est formé comme dans les autres techniques d'oxydation, et il n'y a pas de limitation de transfert de masse car tous les réactifs sont en solution. La conception de réacteurs pour une application technologique est assez simple (Litter 2005). A l'inverse, elle nécessite une forte concentration en fer et l'ajout continu ou intermittent de H_2O_2 et de Fe^{2+} . Cependant, il faut se rappeler qu'un excès des deux réactifs, Fe^{2+} et H_2O_2 , provoque le piégeage de $\text{OH}\cdot$.

Ce procédé peut être réalisé de manière homogène ou hétérogène. Le premier n'est souvent pas adéquat car il conduit à une très forte concentration de métal en solution. De plus, la formation de complexes stables de Fe^{3+} au cours des processus homogènes de Fenton compromet la régénération du Fe^{2+} , ce qui affecte le cycle catalytique (Kušić et al. 2006). Le second qui est l'approche hétérogène a fait l'objet de recherches intensives, visant à introduire le catalyseur sur différents supports, notamment des zéolites, de l'alumine, des argiles modifiées par le fer, des tamis moléculaires mésoporeux, des oxydes de fer, des résines échangeuses d'ions ou des membranes de Nafion échangées contre du fer, facilement séparables des solutions traitées (Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan 2008).

III.2.1.2 Peroxonation

Le principe de la peroxonation est basé sur un couplage entre l'ozone (O_3) et le H_2O_2 , entraînant la génération de radicaux hydroxyles oxydants ($\text{OH}\cdot$). Le processus de peroxydation devrait être plus efficace que l'ozonation seule, car H_2O_2 a pour effet d'augmenter la vitesse de décomposition de l' O_3 dans l'eau, ce qui produit un plus grand nombre de radicaux $\text{OH}\cdot$.

Le mécanisme et les conditions d'application de la peroxyonation ont été étudiés par Paillard et al. (1988), qui ont montré qu'une réaction très rapide se produisait entre H_2O_2 sous sa forme ionisée (OH_2^- , $\text{pK}_a = 11,6$) et l'ozone, conduisant à la formation de radicaux $\text{OH}\cdot$ (Eq. I- 6)



Les radicaux $\text{OH}_2\cdot$ sont également obtenus par la réaction des radicaux $\text{OH}\cdot$ avec $\text{OH}_2\cdot$. Ensuite, tous ces radicaux peuvent décomposer H_2O_2 par d'autres mécanismes se produisant dans des conditions expérimentales optimales ($\text{pH} = 7,7$ et rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,5$) (Paillard et al. 1988).

L'utilité pratique du processus de peroxyonation est limitée par plusieurs facteurs, tels que la faible solubilité de l'ozone dans l'eau, l'importante consommation énergétique, et sa sensibilité à plusieurs facteurs, notamment le pH, la température, le type de micropolluant, et l'apparition de réactions secondaires qui consomment également des radicaux $\text{OH}\cdot$ comme les autres procédés d'oxydation avancées (Hernandez et al. 2002). Néanmoins, les principaux avantages du système de peroxyonation sont qu'il est simple à manipuler et qu'il a une grande activité bactéricide. Pour ces raisons, cette méthode a été développée comme une étape essentielle de la désinfection pour le traitement des eaux potables.

III.3.2 Procédés photochimiques d'oxydation avancée

Les technologies photochimiques présentent l'avantage d'être simples et propres, relativement peu coûteuses, et généralement plus efficaces que les procédés d'oxydation avancés chimiques (Wols and Hofman-Caris 2012). De plus, elles peuvent désinfecter les eaux et détruire les polluants. Par conséquent, les UV ont été couplés à de puissants oxydants tels que O_3 et H_2O_2 , y compris, dans certains cas, une catalyse avec du Fe^{3+} ou du TiO_2 , aboutissant à divers types de procédés d'oxydation avancée photochimiques importants. Ces processus photochimiques sont capables de dégrader et/ou de détruire les polluants au moyen de trois réactions possibles, dont la photodécomposition, basée sur l'irradiation UV, l'excitation et la dégradation des molécules de polluants, l'oxydation par action directe d' O_3 et H_2O_2 , et l'oxydation par photocatalyse (avec Fe^{3+} ou TiO_2), induisant la formation de radicaux ($\text{OH}\cdot$). Les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont considérés comme des électrophiles réactifs en raison de leur préférence pour les électrons et réagissent donc rapidement pour former des composés organiques riches en électrons (Vogelpohl and Kim 2004). Les radicaux ont un potentiel d'oxydation de 2,80 V et oxydent donc les substances plus rapidement que les oxydants

classiques (Stasinakis 2008). Les substances organiques sont d'abord attaquées par les radicaux hydroxyles générés (Eq. I- 7), puis par l'abstraction d'hydrogène (Eq. I- 8) et enfin par le transfert d'électrons (Eq. I- 9) (Stasinakis 2008).



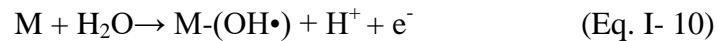
Où : R est un composé organique en réaction.

III.3.3 Procédé électrochimique d'oxydation

Les procédés électrochimiques d'oxydation font partie des nouvelles technologies de traitement des eaux usées, en particulier lorsqu'elles sont chargées de substances organiques toxiques et biorésistantes (Verma and Samanta 2018). L'oxydation électrochimique, a pour principaux avantages la compatibilité environnementale, la polyvalence, l'efficacité énergétique et la rentabilité (Wang and Xu 2012). Cette technique a le potentiel de détruire les composés organiques y compris les colorants synthétiques directement par l'oxydation électrochimique, où les composés organiques adsorbés sont dénaturés par le mécanisme d'échange d'électrons anodique.

Dans ces procédés, l'oxydation des polluants se produit à la surface de l'anode où les molécules d'eau sont oxydées, ce qui entraîne la formation de radicaux, tandis qu'à la cathode, l'hydrogène gazeux est produit et ne participe pas à l'oxydation des polluants. Par conséquent, la méthode électrochimique utilisée dans le traitement des eaux usées se concentre principalement sur l'oxydation anodique. Toutefois, le choix du procédé électrochimique dépend en grande partie de la structure et de la nature du matériau de l'électrode, de la composition de l'électrolyte et des conditions expérimentales qui peuvent empêcher l'encrassement de l'électrode (Zhu et al. 2008). Sur la base des mécanismes impliqués dans l'oxydation des polluants, les matériaux d'électrode ont été classés en deux groupes principaux qui sont les anodes actives, y compris Platine (Pt), oxyde d'iridium (IrO₂) et dioxyde de ruthénium (RuO₂) (Chen et al. 2001), et les anodes non actives, y compris dioxyde de plomb (PbO₂), dioxyde d'étain (SnO₂), le carbone/ graphite et le diamant dopé au bore (BDD) (Kraft 2007; Vasudevan and Oturan 2014). La réaction initiale dans les deux types d'anodes(généralement désignées par M) correspond à l'oxydation de molécules d'eau

général de l'oxygène actif physisorbé et des radicaux hydroxyles adsorbés M-(OH•) (Martínez-Huitle et al. 2008; Martínez-Huitle and Brillas 2009) :



Avec M : le matériau anodique

Le grand avantage de ce procédé est qu'il ne nécessite pas l'ajout externe de réactifs pour la production de radicaux hydroxyles. Dans le cas des procédés électrochimiques d'oxydation avancée indirects, la génération de radicaux hydroxyles est basée sur la chimie de Fenton incluant la génération électrochimique in situ (électro-Fenton) ou l'ajout externe de celui du réactif (H₂O₂ ou fer ferreux). La plupart du temps, le H₂O₂ est produit in situ à la cathode grâce à l'utilisation d'un matériau d'électrode adéquat. Les radicaux hydroxyle sont produits par la réaction entre l'H₂O₂ généré par électrolyse ou ajouté à l'extérieur et le fer ferreux généré par anode ou ajouté à l'extérieur (Nidheesh et al. 2018).

Le procédé Electro Fenton constitue un excellent exemple des procédés électrochimiques d'oxydation avancée, dans lesquelles des radicaux hydroxyles sont produits par la réaction entre H₂O₂ généré électrochimiquement in situ et l'ion ferreux régénéré électrocatalytiquement.

III.3.4 Procédés catalytiques d'oxydation avancée

Les catalyseurs se sont révélés être un outil important pour la réduction des déchets et la prévention de la pollution. Un catalyseur est généralement défini comme une substance qui modifie la vitesse de réaction chimique sans être substantiellement consommée ou modifiée au cours du processus (Mehrabadi et al. 2017). Les catalyseurs accélèrent la vitesse de réaction vers l'équilibre chimique pour améliorer le processus économiquement en diminuant l'énergie d'activation. Les catalyseurs sont également connus sous le nom de «produits chimiques verts» qui réduisent l'utilisation et la production de substances dangereuses. Une sélection rigoureuse des catalyseurs nous permet de terminer un processus chimique avec zéro déchet. La faisabilité commerciale et le caractère écologique inhérent de tout catalyseur dépendent de la sélectivité, de la fréquence de renouvellement et du nombre de renouvellement de ce catalyseur particulier (Colonization and Anti-slavery 2007). L'utilisation de catalyseurs a attiré beaucoup d'attention de la part des chercheurs car elle montre le plus grand potentiel d'avancement. La littérature montre que divers catalyseurs peuvent être utilisés dans différents procédés d'oxydations avancées conventionnels pour minimiser le coût

d'exploitation. À ce jour, différents catalyseurs ont été identifiés comme potentiellement utiles pour les procédés d'oxydations avancées dans la gestion des déchets.

Les catalyseurs sont généralement divisés en deux types: les catalyseurs homogènes et hétérogènes. Dans une réaction homogène, les catalyseurs sont dans la même phase que les réactifs et ils sont uniformément répartis au sein du milieu réactionnel. Par conséquent, la réaction a lieu au sein du liquide, car le catalyseur est dissous dans le milieu réactionnel. Des catalyseurs hétérogènes sont utilisés dans une phase différente des réactifs et la réaction se produit aux interfaces gaz-solide ou liquide-solide (Gogate 2017). Un catalyseur hétérogène est également appelé catalyseur de surface, car les réactions ont lieu à la surface des catalyseurs, à l'extérieur ou à l'intérieur des pores des catalyseurs.

IV. Procédé d'adsorption

IV.1. Définition et mécanisme

L'adsorption est un processus de séparation par lequel certaines molécules d'une espèce (adsorbat) d'une phase fluide (liquide ou gaz) sont attirées à la surface d'un solide, appelé adsorbant, et forment des attaches par le biais de liaisons physiques ou chimiques, éliminant ainsi ces molécules de la phase fluide (Foo and Hameed 2009). Plus précisément, les processus d'adsorption se produisent généralement dans les couches interfaciales, qui sont considérées comme deux régions : la couche de surface de l'adsorbant (souvent appelée simplement la surface de l'adsorbant) et l'espace d'adsorption, dans lequel l'enrichissement de l'adsorbant peut se produire (appelé les pores d'adsorbant).

Dans tout solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces d'attraction déséquilibrées normales au plan de la surface. Ces forces ne sont que des prolongements des forces agissant à l'intérieur du corps du matériau et sont en fin de comptes responsables du phénomène d'adsorption (Faust and Aly 1987a). L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

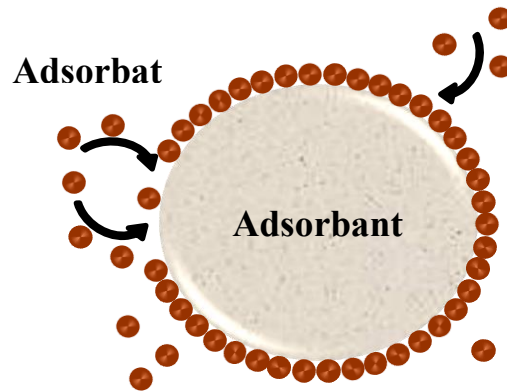


Figure I- 8 : Procédé d'adsorption

IV.2. Types d'adsorption

IV.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un processus exothermique qui se produit sous forme de multicouche. Son enthalpie d'adsorption est faible, située entre 20 à 40 kJ/mol (Ray et al. 2020). Ce phénomène met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La physisorption est réversible dans la plupart des cas (Grassi et al. 2012a). L'adsorption physique est rapide, généralement limitée par les phénomènes de diffusion et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre et de l'entropie du système d'adsorption et, par conséquent, ce processus est exothermique, ce qui entraîne que la physisorption se produit facilement à basse température et diminue avec l'augmentation de la température suivant le principe de Le-Chatelier. En outre, la physisorption dépend de la surface de l'adsorbant, lorsque la surface augmente, le degré d'adsorption augmente également (Papers and Kr 2015). La force des interactions mises en jeu est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

IV.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption. Elle ne se produit que sous forme de monocouche et, de plus, les substances chimisorbées sur la surface solide sont à peine éliminées en raison des forces plus importantes en jeu (Ajibola et al. 2017). L'adsorption est illustrée par la formation de fortes interactions chimiques entre les molécules de l'adsorbant et la surface de l'adsorbant, qui est généralement due à l'échange d'électrons. La chimisorption a un caractère irréversible, lente et s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

L'enthalpie de la chimisorption est supérieure à 80 kJ/mol (Ray et al. 2020). Tout comme dans le cas de la physisorption, la chimisorption est directement proportionnelle à la surface et augmente avec l'augmentation de la surface d'adsorption (Grassi et al. 2012b).

IV.3. Matériaux adsorbants

Le matériau qui adsorbe les composés sélectionnés dans la solution est appelé : adsorbant. Les adsorbants se trouvent sous de nombreuses formes différentes, telles que la poudre, les petits granulés, les perles ou les granules, avec une structure poreuse ayant des pores fins et des volumes de pores allant jusqu'à 50 % du volume total des particules (El-Naas and Alhaija 2013). Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans l'élimination des composés toxiques des eaux usées. Les propriétés les plus importantes d'un adsorbant sont sa structure poreuse qui lui confère une surface spécifique élevée ; un solide très poreux peut être de nature carbonée ou inorganique, synthétique ou naturelle, et dans certaines circonstances, il peut avoir de véritables propriétés de tamisage moléculaire. L'adsorbant doit également avoir de bonnes propriétés mécaniques telles que la résistance mécanique et la résistance à la dégradation. Le succès ou l'échec du processus dépend de la façon dont le solide se comporte à la fois en termes d'équilibre et de cinétique (Ray et al. 2020). Un solide ayant une bonne capacité mais une cinétique lente n'est pas un bon choix car il faut aux molécules d'adsorbat un temps trop long pour atteindre l'intérieur de la particule. D'autre part, un solide à cinétique rapide mais à faible capacité n'est pas non plus un bon choix (Do 1998). Pour satisfaire ces deux exigences, les aspects suivants doivent être présents:

- a) le solide doit avoir une surface ou un volume de micropores raisonnablement élevé.
- b) le solide doit avoir un réseau de pores relativement important pour le transport des molécules à l'intérieur.

Pour satisfaire à la première exigence, le solide poreux doit avoir des pores de petite taille avec une porosité raisonnable. Cela suggère qu'un bon solide doit avoir une combinaison de deux gammes de pores : la gamme des micropores et la gamme des macropores. La classification des pores adoptée par l' Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) (GRANA 1955) est fondée sur leurs tailles, la figure I-9 illustre les différents types de pores (micropores $d < 2$ nm, mésopores $2 < d < 50$ nm, macropores $d > 50$ nm).

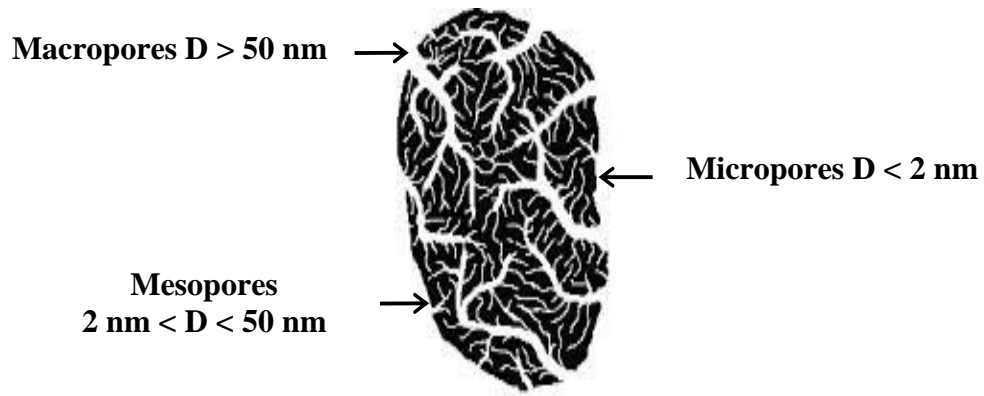


Figure I- 9 : Représentation schématique des différents types de pores

IV.3.1 Types d'adsorbants

IV.3.1.1 Adsorbants commerciaux

a. Charbon actif

Le charbon actif est produit par un procédé consistant à pyrolyser la matière première (par exemple le charbon, les coquilles de noix de coco, le lignite, le bois, etc.), puis à l'activer avec des gaz oxydants. Le produit obtenu est appelé charbon actif qui est l'adsorbant le plus utilisé industriellement pour le traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus complexes, mais il est le plus polyvalent en raison de sa grande porosité (de l'ordre de 500 à 1500 m²/g) et sa surface spécifique extrêmement élevée.

Le charbon actif existe sous trois formes : poudre, grain et fibres. Les charbons actifs ont été reconnus non seulement comme un bon adsorbant mais aussi comme catalyseur dans de nombreuses applications industrielles.

Toutefois, l'utilisation généralisée de ces charbons actifs commerciaux est limitée en raison des coûts élevés qui y sont associés. C'est pourquoi des tentatives ont été faites pour trouver des adsorbants alternatifs afin de réduire le coût élevé. Les caractéristiques les plus importantes d'un adsorbant pour toute application sont : la capacité, la sélectivité, la régénérabilité, la cinétique et le coût. Il est rare qu'un seul adsorbant soit optimal à tous ces égards.

b. Argiles naturelles

En raison de leur faible coût, de leur surface spécifique élevée, de leur grande porosité et de leur abondance, les argiles sont un autre remplacement potentiel du charbon actif coûteux

et d'autres adsorbants synthétiques. Les minéraux argileux naturels sont constitués de composants inorganiques du sol. Ces minéraux ont une morphologie en feuillets en raison de l'arrangement des atomes dans la structure. Les argiles sont très utilisés dans différentes applications : agricoles, ingénierie et de construction, assainissement des eaux, géologie, pharmaceutiques, transformation des aliments et dans de nombreuses autres applications industrielles (Jenkins 2000; Murray 2000).

Les minéraux argileux sont divisés en quatre groupes principaux : groupe de la kaolinite, groupe de l'illite, groupe de la smectite et vermiculite. Le groupe de la kaolinite comprend la kaolinite, la dickite, la nacrite et l'halloysite, formés par la décomposition de feldspath orthoclase (par exemple dans le granit). Le groupe de l'illite comprend également les micas hydratés, la phengite, la brammalite, la céladonite et la glauconite (un sable d'argile verte) ; formé par la décomposition de certains micas et feldspaths ; prédominant dans les argiles et schistes marins. Le groupe des smectites comprend également la montmorillonite, la bentonite, la nontronite, l'hectorite, la saponite et la sauconite (Ismadji et al. 2015).

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates ou des silicates en feuilles, qui se distinguent par des structures en couches composées de deux types de couches tétraédriques (SiO_4) et octaédrique ($\text{Al, Mg, Fe}(\text{O,OH})_6$), dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- . Les minéraux argileux sont des aluminosilicates en couches qui sont formés comme produits de l'altération chimique d'autres minéraux silicatés à la surface de la terre (Sposito et al. 1999).

La couche octaédrique est essentiellement une combinaison de six hydroxyles ou de l'oxygène étroitement serrés qui renferment un atome de métal (aluminium, magnésium, fer ou autre) (Ismadji et al. 2015). La couche tétraédrique ou de silice est composée d'unités tétraédriques de silice qui sont constituées de quatre atomes d'oxygène ou éventuellement d'hydroxyles aux coins, entourant un seul atome de silicium. Ces tétraèdres sont disposés de manière à former un réseau hexagonal répété à l'infini dans deux directions horizontales pour former ce que l'on appelle la feuille tétraédrique de silice (figure I-10) (Ismadji et al. 2015). Le bloc de base de tous les minéraux argileux est le même ; ils se composent de deux structures de base : les feuilles tétraédriques et octaédriques qui sont empilées d'une certaine manière. La variation des structures de base fait que la composition des principaux minéraux argileux (smectites, kaolin, palygorskite, sépiolite) soit très différente.

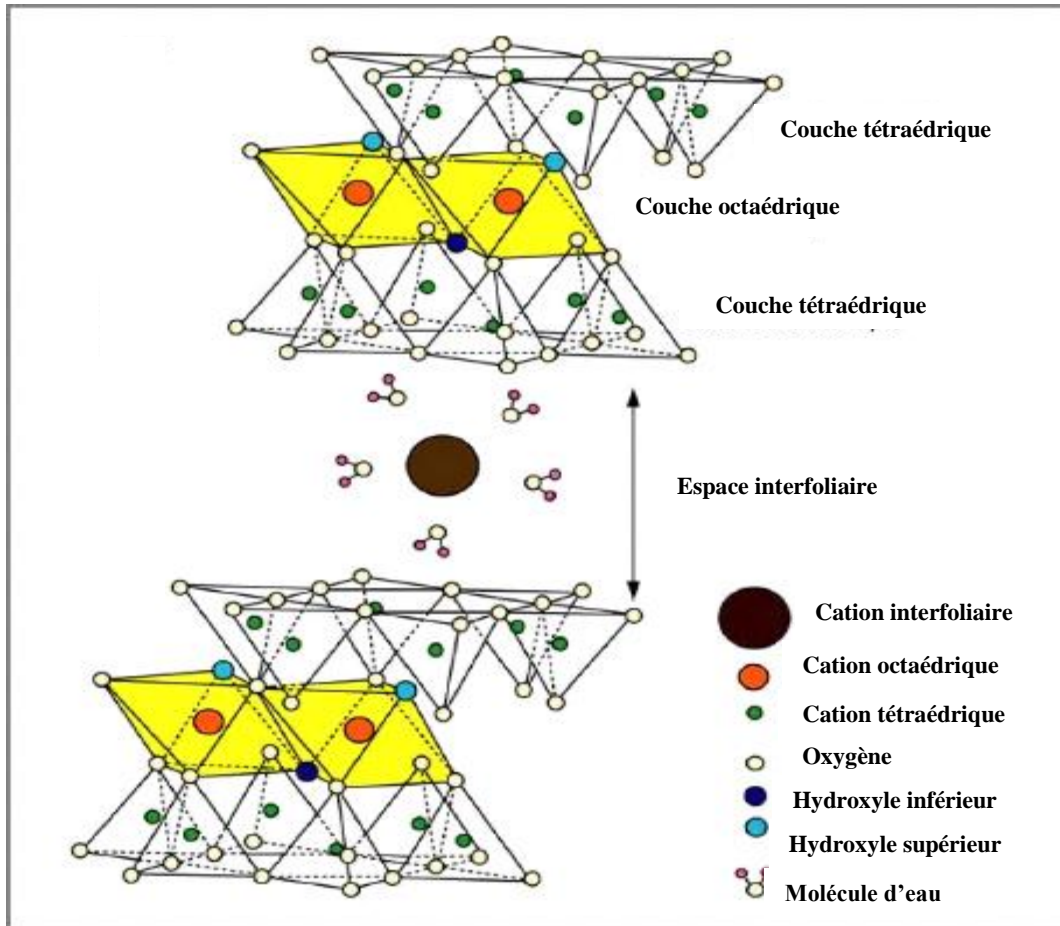
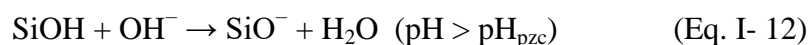
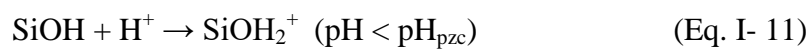


Figure I- 10 : Schéma de la structure d'argile

L'existence d'une charge dans les minéraux argileux est à la base de l'échange de cations et des propriétés de gonflement des minéraux. Les feuilles tétraédriques et octaédriques des minéraux argileux possèdent généralement une charge. La charge dans les minéraux argileux existe sous deux formes : une charge structurale et une charge de surface. La charge structurale est permanente et existe grâce aux substitutions d'ions, tandis que la charge de surface dépend généralement de la valeur du pH. La charge structurale prend naissance à l'intérieur des couches.

L'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH le long des treillis argileux produit la charge de surface. Selon la structure de la silice et le pH de la solution, la charge de surface nette peut être positive ou négative. À un pH inférieur à pH_{pzc} , l'argile aurait une capacité d'échange d'anions, tandis qu'à un pH supérieur à pH_{pzc} , l'argile aurait une capacité d'échange de cations.



La capacité d'échange de cations (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux. La CEC est une mesure de la capacité des minéraux argileux à échanger des cations à partir de la solution. La CEC est également une mesure de la concentration de cations non fixés dans les couches intermédiaires et les couches de surface, qui dépend de l'importance de la charge totale de la couche. Comme la charge de la couche de surface est en fonction du pH, la CEC varie également avec le pH et généralement mesurée à pH 7 (Karpiński and Szkodo 2015). Les valeurs de la CEC de plusieurs argiles sont données dans le tableau I-3. Les cations métalliques courants que l'on trouve en position d'échange dans les minéraux argileux sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ .

Tableau I- 3 : Valeurs CEC de plusieurs minéraux argileux

Argile minérale	CEC, meq/100g
Allophane	70
Kaolinite	3–15
Halloysite (2H₂O)	5–10
Sodium montmorillonite	80–130
Calcium montmorillonite	40–70
Hectorite	80–130
Palygorskite	30–40
Sepiolite	30–40
Illite	10–40
Vermiculite	100–150

Les argiles ont gagné en intérêt en raison de leurs propriétés d'échange cationique élevées et de leur grande surface. La smectite, la kaolinite et les micas sont les trois principales espèces de minéraux argileux naturels utilisés pour l'adsorption. Ce sont des matériaux très peu coûteux et leur prix de marché est environ 20 fois inférieur à celui du charbon actif synthétique. Les argiles à smectite telles que la montmorillonite présentent les plus grandes capacités d'adsorption et d'échange de cations (CEC) et peuvent donc être utilisées pour l'élimination des métaux lourds, des colorants et du phosphate (Wilson et al. 2006; Bhattacharyya and Gupta 2011; Ma et al. 2015; Ajibola et al. 2017; Cherif et al. 2017; Ma et al. 2017; Park et al. 2019).

c. Minéraux

Une autre catégorie d'adsorbants comprend les minéraux naturels. Parmi ceux-ci, la zéolite peut être trouvée naturellement ou fabriquée synthétiquement. L'application de la zéolite naturelle n'est pas aussi étendue que celle de la zéolithe synthétique en raison de la plus grande spécificité de la zéolithe synthétique. Il existe de nombreux types de zéolithes synthétiques, tels que les zéolithes de type A, X, Y, la mordénite, la ZSM, etc. Les zéolithes sont très utiles pour l'élimination des métaux lourds et des colorants qui ont suscité un vif intérêt chez les scientifiques, en raison de leurs propriétés importantes telles que la capacité d'échange d'ions et la taille définie des pores. Comme les minéraux argileux, la capacité d'adsorption est liée à la charge négative sur la structure.

Les zéolithes sont des matériaux cristallins inorganiques solides composés de silicium, d'aluminium et d'oxygène dans une structure tridimensionnelle. Les éléments de base sont disposés de manière périodique pour former des canaux et des cages à l'échelle nanométrique et sous-nanométrique de dimensions strictement régulières, appelés micropores (Amorim et al. 2012; Ferreira et al. 2012). Compte tenu de la taille du canal, ils sont conventionnellement définis comme des matériaux à pores larges, moyens ou petits en fonction du plus petit nombre d'atomes d'oxygène ou d'atomes T qui limite l'ouverture des pores de leur plus grand canal, et dont le diamètre varie entre 0,5 et 2,0 nm (McCusker et al. 2007). Dans le cadre de la zéolithe, l'ion aluminium est suffisamment petit pour occuper la position au centre du tétraèdre de quatre atomes d'oxygène et le remplacement des isomorphes de Si^{4+} par Al^{3+} produit une charge négative dans le réseau. La charge négative nette est équilibrée par le cation échangeable (sodium, potassium ou calcium) pour maintenir l'électroneutralité du solide (McCusker et al. 2007; Kuźniarska-Biernacka et al. 2011).

IV.3.1.2 Adsorbants à faible coût

Des recherches ont été entamées pour développer des adsorbants alternatifs à coût modique qui peuvent être classés de deux façons : soit en fonction de leur disponibilité, c'est-à-dire matériaux naturels (bois, tourbe, charbon, lignite, etc.), déchets ou sous-produits industriels, agricoles ou domestiques (scories, boues, cendres volantes, cendres volantes de bagasse, boue rouge, etc.), et produits de synthèse ; ou selon leur nature, à savoir matières inorganiques et matières organiques (Gupta et al. 2009; Bhatnagar and Sillanpää 2010).

a. Déchets agricoles

Les composants de base des déchets agricoles comprennent l'hémicellulose, la lignine, les lipides, les protéines, les sucres simples, les hydrocarbures et l'amidon, qui contiennent divers groupes fonctionnels (Bhatnagar and Sillanpää 2010). En particulier, les matériaux agricoles contenant de la cellulose présentent une capacité de sorption potentielle pour divers polluants. Si ces déchets pouvaient être utilisés comme adsorbants à faible coût, cela apporterait un double avantage à la pollution de l'environnement. Premièrement, le volume des déchets pourrait être partiellement réduit et deuxièmement, l'adsorbant à faible coût, s'il est mis au point, peut réduire le traitement des eaux usées à un coût raisonnable (Jain et al. 2003; Bhatnagar and Jain 2005).

Les déchets agricoles solides provenant de ressources bon marché et facilement disponibles telles que coque d'amande, coque de noisette, peuplier, sciure de noix, écorce d'orange, sciure de bois, balle de riz, bagasse de canne à sucre, déchets de coco, et les graines de papaye etc,... ont été utilisées pour l'élimination des polluants des solutions aqueuses (Aydin et al. 2004; Carnovale and Cuadra 2004; Arami et al. 2005; Vadivelan and Vasanth Kumar 2005; Garg et al. 2008; Hameed et al. 2008a; Bencheqroun et al. 2018). Les déchets agricoles sont utilisés sous forme naturelle et modifiée. Dans la forme naturelle, le produit est lavé, broyé et tamisé jusqu'à ce qu'il atteigne la taille de particule désirée et utilisée par la suite dans les tests d'adsorption. Alors que, sous sa forme modifiée, le produit est prétraité au moyen des techniques de modification bien connues (physique ou chimique)(Gupta et al. 2009). Les méthodes de prétraitements utilisant différents types d'agents modificateurs tels que les solutions de base (hydroxyde de sodium, hydroxyde de calcium, carbonate de sodium), les solutions d'acides minéraux et organiques (acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide tartrique, acide citrique), composés organiques (éthylènediamine, formaldéhyde, épichlorhydrine, méthanol), et agent oxydant (peroxyde d'hydrogène). L'objectif de ces prétraitements est d'améliorer et de renforcer le potentiel du groupe fonctionnel et, par conséquent, augmenter le nombre de sites actifs. Les déchets d'agriculture ont fait l'objet d'études approfondies en ce qui concerne le processus d'adsorption (Miklos et al. 2018).

b. Déchets industriels

Les activités industrielles répandues génèrent une énorme quantité de déchets solides comme sous-produits. L'utilisation des déchets industriels est une préoccupation vitale depuis

quelques années, car ces déchets représentent des ressources inutilisées et, dans de nombreux cas, posent de graves problèmes d'élimination. Les déchets industriels sont également l'un des adsorbants potentiellement peu coûteux pour l'élimination des polluants des eaux usées. Ils nécessitent peu de traitement pour augmenter leur capacité d'adsorption. Comme ces matériaux sont disponibles localement en grandes quantités, ils sont peu coûteux. Divers types de déchets industriels tels que les cendres volantes, les boues de haut fourneau, les boues résiduaire, la lignine, l'hydroxyde de fer (III) et les boues rouges, ont été étudiés pour leur faisabilité technique en vue d'éliminer les polluants toxiques des eaux contaminées (Gulnaz et al. 2004; Ahmaruzzaman 2011).

Les cendres volantes sont des déchets provenant de processus de combustion. Bien qu'elles puissent contenir certaines substances dangereuses, telles que des métaux lourds, elles ont montré de grandes efficacités d'adsorption des composés phénoliques (Aksu and Yener 1999). Les déchets des industries de l'acier et des engrais, ont été étudiés comme adsorbants pour l'élimination des colorants cationiques. Il a été constaté que les adsorbants préparés à partir de boues, de poussières et de scories de hauts fourneaux ont une faible porosité et une faible surface, ce qui se traduit par une très faible efficacité pour l'adsorption des colorants (Bhatnagar and Jain 2005). La boue rouge est un déchet formé lors de la production d'alumine. La boue rouge a été explorée comme un adsorbant alternatif pour l'arsenic (Mohan and Pittman 2007).

Un certain nombre d'adsorbants alternatifs à faible coût ont été étudiés, mais ils n'ont pas eu beaucoup de succès. Il est donc toujours important de mettre au point des adsorbants peu coûteux et de bonne surface, qui peuvent à leur tour présenter un bon potentiel d'adsorption pour l'élimination des polluants aqueux.

IV.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption

De nombreux facteurs peuvent affecter les performances d'adsorption du colorant, notamment le dosage d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la température, etc. Les conditions de fonctionnement optimales de chaque adsorbant pour l'adsorption de colorant sont différentes. Cependant, l'optimisation de ces conditions sera très utile pour l'application à grande échelle et la compréhension du mécanisme d'adsorption.

IV.4.1 Effet de la dose d'adsorbant

La dose d'adsorbant est un paramètre primordial et a un effet important la capacité d'adsorption d'un adsorbant dans les conditions de fonctionnement (Yagub et al. 2014). En effet, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec la dose d'adsorbant, où la quantité de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant augmente en augmentant la quantité d'adsorbant (Salleh et al. 2011). Cependant, l'augmentation de la dose d'adsorbant entraîne une diminution de la capacité d'adsorption (mg/g), induite par l'agrégation/agglomération des particules de l'adsorbant pour des doses plus élevées entraînant une diminution de la surface totale d'adsorbant et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion. Ce fait a pour conséquence la diminution des nombres de sites au cours du processus d'adsorption (Özacar and Şengil 2005). À des doses plus élevées d'adsorbant, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminue en conséquence (Foo and Hameed 2010a).

L'étude de l'effet de la dose d'adsorbant permet d'apprécier l'efficacité d'un adsorbant à sa dose optimale en termes de capacité de rétention du colorant et ainsi se faire une idée sur le coût économique du procédé (Salleh et al. 2011).

IV.4.2 pH de la solution

L'un des facteurs les plus importants affectant la capacité d'adsorption dans le traitement des eaux usées est le pH de la solution. L'efficacité de l'adsorption dépend du pH de la solution, car la variation du pH entraîne une variation du degré d'ionisation de la molécule adsorbée et des propriétés de surface de l'adsorbant (Nandi et al. 2009). En général, la valeur initiale du pH peut augmenter ou diminuer le taux d'adsorption des colorants, en corrélation avec les variations des charges de la surface de l'adsorbant et de la chimie des colorants (El Qada et al. 2008).

Dans la plupart des cas, il est communément observé que l'adsorbant adsorbe favorablement les anions à un pH plus faible en raison de la présence d'ions H^+ (répulsion électrostatique) alors qu'en milieu alcalin, il est actif pour l'adsorption des cations en raison du dépôt d'ions OH^- (attractions électrostatiques) (Paper 2006).

La capacité d'adsorption de la surface et le type sites actifs sont indiqués par le facteur significatif qui est le pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) (Parthasarathy and Narayanan 2014). Le pH auquel la charge de surface est nulle est appelé le point de charge zéro (pzc) et il est généralement utilisé pour quantifier ou définir les propriétés électrocinétiques d'une surface

(Foo and Hameed 2010a). La valeur du pH est utilisée pour décrire le pzc uniquement pour les systèmes dans lesquels H^+/OH^- sont les ions déterminants du potentiel. Pour $pH > pH_{pzc}$, l'adsorption est favorable pour les colorants cationiques en raison de l'existence de groupes fonctionnels tels que OH^- , COO^- ; alors que l'adsorption anionique de colorants est favorable à un $pH < pH_{pzc}$ parce que les surfaces des adsorbants se chargent positivement (Mall et al. 2005a).

IV.4.3 Concentration initiale

La concentration initiale joue un rôle primordial dans l'atténuation des résistances de transfert de masse des molécules de colorant entre la solution aqueuse et les phases solides (Hameed et al. 2007a). Le pourcentage d'élimination du colorant dépend fortement de la quantité initiale de concentration du colorant. L'effet du facteur concentration initiale du colorant dépend de la relation immédiate entre la concentration du colorant et les sites d'adsorption sur une surface du solide adsorbant. Généralement, le pourcentage d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant (Eren and Acar 2006). À une faible concentration, il y aura des sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, et lorsque la concentration initiale de colorant augmente, les sites actifs seront de plus en plus occupés (Kannan and Sundaram 2001). D'autre part, l'augmentation de la concentration initiale de colorant entraînera une augmentation de la capacité de charge de l'adsorbant et cela peut être dû à la force motrice élevée pour le transfert de masse à une concentration initiale élevée de colorant (Salleh et al. 2011; Yagub et al. 2014).

Dans les systèmes d'adsorption discontinue, la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant a généralement lieu, la vitesse d'adsorption étant contrôlée principalement par le transport des espèces d'adsorbat depuis les sites extérieurs vers le site intérieur des particules d'adsorbant (Kannan and Sundaram 2001). En conséquence, un temps d'équilibre plus long pour des concentrations initiales plus élevées peut être attribué à une diffusion intraparticulaire plus faible après l'adsorption initiale rapide sur les surfaces externes des adsorbants (Karaca et al. 2008). Pour les systèmes d'adsorption dynamique sur colonne, le temps de rupture (à 10% de la concentration initiale à l'entrée de la colonne d'adsorption) diminue avec la concentration à l'entrée, car les sites d'adsorption sont rapidement saturés (Aksu and Gönen 2004). Pour des concentrations initiales faibles montrent une courbe de rupture étendue, ce qui implique qu'un volume plus important de polluants

pourrait être traité, en raison de la réduction du coefficient de diffusion ou de transfert de masse (Gao and Starace 1989).

IV.4.4 Effet de la taille des particules d'adsorbant

La taille des particules de l'adsorbant joue un rôle important dans la définition du degré d'adsorption en surface. Lorsque la taille des particules de l'adsorbant diminue, la valeur de surface spécifique de l'adsorbant augmente proportionnellement (El Qada et al. 2008), et par conséquent, la capacité de saturation par unité de masse de l'adsorbant augmente. En particulier, la grande surface externe des petites particules enlève plus de colorant dans la phase initiale que les grosses particules (Kim et al. 2006).

En outre, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de la solution, les molécules de colorant ne pénètrent pas dans la particule adsorbante c'est-à-dire que l'adsorption n'aura pas lieu (Daifullah et al. 2004).

La relation entre la capacité d'adsorption et la taille des particules dépend principalement de deux critères, le premier est la structure chimique de la molécule de colorant (sa charge ionique) et sa chimie (sa capacité à former des espèces hydrolysées) et le deuxième est la capacité intrinsèque caractéristiques de l'adsorbant (son affinité vis-à-vis de l'adsorbat, sa cristallinité et sa porosité, la rigidité des chaînes polymères, le degré de la réticulation). En ce qui concerne les applications à grande échelle, les petites particules ne sont pas toujours compatibles. Dans les colonnes à lit fixe par exemple, les petites particules sont inappropriées car elles provoquent une perte de charge et un blocage de la colonne et entraînent de graves limitations hydrodynamiques (Foo and Hameed 2010a).

IV.4.5 Température

L'effet de la température est un autre paramètre important du processus d'adsorption. La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. Tout d'abord, on sait que l'augmentation de la température améliore la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes de la particule d'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution (Karaca et al. 2008). En outre, l'altération de la température modifie la capacité de l'adsorbant à l'équilibre pour un adsorbat particulier (augmentation de la tendance à la désagrégation) (Wang et al. 2005). La température est un indicateur de la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus exothermique ou

endothermique. Si la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, l'adsorption est un processus endothermique. Cela peut être dû à la mobilité croissante des molécules de colorant et à l'augmentation du nombre de sites actifs pour l'adsorption avec l'augmentation de la température (Senthilkumaar et al. 2006). Alors que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique que ce processus est exothermique. Cela peut être dû à la diminution des forces d'adsorption, provoquée par l'augmentation de la température, entre les espèces de colorants et les sites actifs à la surface de l'adsorbant en raison de la diminution de la quantité adsorbée (Ofomaja and Ho 2007).

IV.4.6 Temps de contact

En général, la capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination des colorants augmentent avec la prolongation du temps de contact (Al-Sarawy et al. 2005). Au début, la quantité de colorant adsorbée sur la surface d'adsorbant augmente rapidement, et par la suite, le processus ralentit et atteint un palier qui est une valeur constante (la vitesse d'adsorption du colorant est égale à la vitesse de sa désorption à la même température) (Hameed et al. 2007b). À ce stade, l'équilibre d'adsorption (adsorbat/adsorbant) est atteint et la durée correspondante est nommée temps d'équilibre d'adsorption (Atun et al. 2003). Ce phénomène est attribué à une diminution de la cinétique de transfert des molécules de colorant suite à un épuisement du nombre de sites disponibles pour l'adsorption, qui à son tour favorisait la diffusion du film (Graham et al. 2001). Trois étapes consécutives de transport de masse sont associées à l'adsorption du soluté de la solution par un adsorbant poreux. Au départ, les molécules de colorant doivent d'abord faire face à l'effet de couche limite, puis migrent à travers la solution qui est une diffusion par film, ensuite le soluté se déplace de la surface de la particule vers l'intérieur par diffusion à travers les pores et enfin l'adsorbat est adsorbé sur les sites actifs (structure poreuse) à l'intérieur de la particule adsorbante (Faust and Aly 1987b). La quantité de colorant adsorbée au moment de l'équilibre reflète la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant dans ces conditions de fonctionnement (Tan et al. 2008).

IV.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre primordial indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité adsorbée en fonction du temps et fournit des informations sur les mécanismes d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Elle montre également une grande dépendance vis-à-vis

des caractéristiques physiques et chimiques du matériau adsorbant, qui influencent également le mécanisme d'adsorption (El-Naas and Alhaija 2013).

À l'interface solide-liquide, l'adsorption et l'accessibilité aux sites d'adsorption peuvent être décrites par les étapes suivantes (Jun et al. 2018; Sarma et al. 2019; Zhao et al. 2019) :

- Diffusion en vrac, où l'adsorbat est transporté de la masse de la solution vers le film liquide qui entoure l'adsorbant solide ;
- Diffusion externe, lorsque l'adsorbat doit diffuser à travers le film liquide de surface qui entoure les particules solides ;
- Diffusion intraparticulaire (interne) de l'adsorbat du film liquide à la surface. Cette étape se fait selon deux mécanismes : (1) la diffusion par les pores et (2) la diffusion par la surface. La porosité des particules (distribution, morphologie) et la tortuosité sont des facteurs clés qui affectent la diffusion par des pores ;
- Interaction avec les sites de surface, soit par physisorption ou chimisorption. Dans le cas d'une adsorption réversible, il faut également inclure la désorption de l'adsorbat.

Le taux global d'adsorption est contrôlé par la plus lente des étapes ci-dessus. La première et la dernière étape sont relativement rapides par rapport à la deuxième et à la troisième étape.

Ces dernières années, différents modèles cinétiques ont été largement utilisés dans la littérature pour mieux comprendre les processus d'adsorption, à savoir le modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren) (Hameed and El-Khaiary 2008), le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre (modèle de Ho et McKay) (Ho and McKay 2000), le modèle d'Elovich (Cheung et al. 2001) et le modèle de diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris) (Belessi et al. 2009). Pour les différents modèles, les constantes cinétiques de l'adsorption ont été calculées et les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) de la régression linéaire ont été comparées pour évaluer le modèle le mieux adapté (Sahoo and Prelot 2020).

IV.5.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre de Lagergren est le plus couramment utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbat-adsorbant.

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption à un instant t est directement proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à l'instant t , ce qui est généralement applicable au début d'un processus d'adsorption. Le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren peut être décrit par la forme linéaire suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. I- 13})$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps t , respectivement ; k_1 est la constante de vitesse d'équilibre du modèle du pseudo premier ordre (L/min).

Après intégration de l'équation précédente et application des conditions limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t \neq 0=t$, on obtient l'équation suivante (Ho 2004):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. I- 14})$$

Lorsque la valeur du $\log (q_e - q_t)$ a été corrélée linéairement avec t , le tracé du $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donnera une relation linéaire à partir de laquelle k_1 et q_e peuvent être déterminés respectivement à partir de la pente et de l'interception du graphique.

Malgré son efficacité prouvée dans la représentation des données cinétiques expérimentales, l'équation du premier ordre ne s'adapte souvent pas bien à toute la gamme des temps de contact et elle est généralement applicable pendant la phase initiale des processus d'adsorption (Lipatova et al. 2018). Dans certains cas, bien que le modèle de Lagergren corresponde parfaitement aux données cinétiques expérimentales, il ne parvient pas à prédire la quantité de colorants adsorbés théoriquement, ce qui l'éloigne de sa théorie (Foo and Hameed 2010a).

IV.5.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Contrairement au modèle précédent, l'équation du modèle du pseudo-second ordre prédit le comportement sur toute la durée de l'adsorption, le mécanisme d'adsorption (chimisorption) étant l'étape de contrôle du taux de recouvrement (Eren and Acar 2006), qui implique des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons (entre l'adsorbat et l'adsorbant). Le modèle présente l'avantage que, sans connaissance préalable des paramètres, la capacité d'adsorption, la constante de pseudo-second ordre et le taux d'adsorption initial peuvent être déterminés à partir de l'équation (Tan and Hameed 2017). L'équation différentielle pour la cinétique du pseudo deuxième ordre est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I- 15})$$

Où k_2 est la constante de taux d'équilibre de l'équation pseudo-second (g/mg. min). Pour les conditions aux limites $t=0$ et $t=t$ et $q_t=0$ et $q_t = q_t$, la forme intégrée de l'équation 15 devient :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Eq. I- 16})$$

IV.5.3 Modèle cinétique Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich est souvent utilisé pour interpréter la cinétique de l'adsorption et décrire avec succès la cinétique du second ordre en supposant que la surface est énergétiquement hétérogène. Il est représenté par l'équation suivante (Cheung et al. 2001) :

$$\frac{dq_t}{dt} = a_e \exp(-b_e q_t) \quad (\text{Eq. I- 17})$$

Où a_e est le taux d'adsorption initial (g/mg. min); b_e est lié à l'étendue de la surface couverte et à l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich, en supposant $ab_t \gg 1$ et en appliquant les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation I-17 devient :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{\ln(a_e b_e)}{b_e} + \frac{\ln t}{b_e} q \quad (\text{Eq. I- 18})$$

IV.5.4 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le mécanisme de diffusion pourrait être expliqué en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire (Fierro et al. 2008). Habituellement, la diffusion intraparticulaire dépend de divers facteurs tels que les propriétés physiques de l'adsorbant, la concentration initiale de la solution, la température et la vitesse de rotation en mode batch (Fierro et al. 2008). L'équation de la diffusion intraparticulaire, suggérée par Weber et Morris (Aksu 2005), peut être exprimée par l'équation 19 :

$$q_t = Kt^{0,5} + C \quad (\text{Eq. I- 19})$$

Où q_t est la quantité de soluté adsorbée, K est le paramètre de diffusion intraparticulaire et C est l'épaisseur de la couche limite.

IV.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent généralement la manière dont différents adsorbats interagissent avec un adsorbant, avec la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse à l'équilibre, q_e et la concentration d'adsorbat restant en phase liquide après équilibre d'adsorption C_e à température et pH constants (Foo and Hameed 2010b; Sahoo and Prelot

2020). Les isothermes d'adsorption sont généralement pour obtenir des informations concernant les capacités des adsorbants, le phénomène d'adsorption, l'expression des propriétés de surface, l'optimisation des voies du mécanisme d'adsorption et la conception d'un système de traitement commercial efficace et économiquement viable (Gerente et al. 2007).

Il existe différents profils d'isothermes. L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption varie selon le couple adsorbât-adsorbant. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.11 présente cette classification.

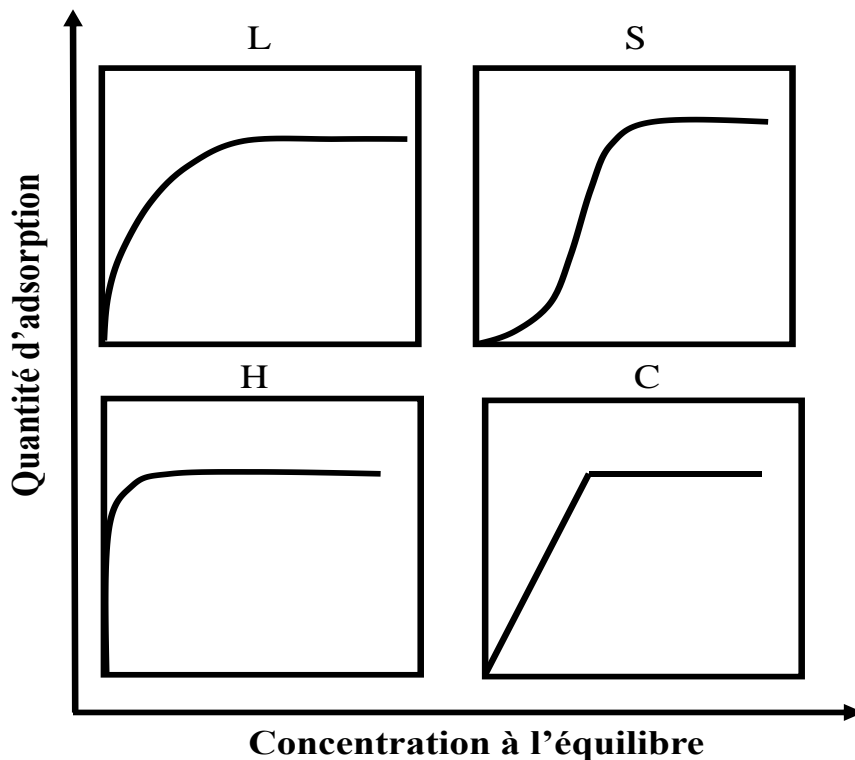


Figure I- 11 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption d'après Gilles

Classe L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Giles et al. 1974).

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (Giles et al. 1974). (Figure I-11).

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Giles et al. 1974).

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [Giles et al. 1974].

IV.6.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques et empiriques ont été développés pour analyser les données expérimentales et décrire l'équilibre d'adsorption, notamment les isothermes de Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson et Dubinin-Radushkevich. L'applicabilité de l'équation isotherme est jugée par des coefficients de corrélation, des valeurs R^2 générées par la régression linéaire de chaque modèle (Ho 2003). Les deux équations les plus fréquemment utilisées dans les systèmes d'adsorption solide-liquide sont les modèles de Langmuir (Langmuir 1917) et de Freundlich (Freundlich 1906).

IV.6.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles isothermes les plus connus et les plus largement utilisés pour s'adapter à une grande variété de données expérimentales isothermes

(Sahoo and Prelot 2020). Le modèle permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau adsorbant et de la constante de vitesse du processus d'adsorption.

Il est basé sur un modèle théorique, suggérant que l'adsorption monocouche se produit sur une surface contenant de sites d'adsorption disponibles et énergétiquement équivalents et sans transmigration d'adsorbat. Chaque site d'adsorption portant un nombre égal de molécules et aucune interaction entre les molécules adsorbées (Chan et al. 2008).

L'expression de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante (eq. I- 20) :

$$q_e = \frac{K_L \times Q_m \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{Eq. I- 20})$$

Où Q_m (mg/g ou mol/g) et C_e (mol/L) sont respectivement la capacité d'adsorption maximale et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre, et K_L est la constante de Langmuir, qui représente l'énergie d'adsorption ou la constante d'équilibre de l'adsorbat-adsorbant à l'équilibre (L/g ou L/mol selon l'unité de Q_m et C_e) (El-Naas and Alhaija 2013).

Cette équation peut être facilement convertie en formes linéaires (eq. I- 21):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_m \times C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (\text{Eq. I- 21})$$

Les caractéristiques d'adsorption de l'isotherme de Langmuir peuvent être expliquées en termes de constante non dimensionnelle R_L (eq. I- 22). La constante R_L ou facteur de séparation est définie comme ceci :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{Eq. I- 22})$$

Le facteur R_L indique si le processus d'adsorption est favorisé ou non. Si $0 < R_L < 1$, l'adsorption est considérée comme favorable. Elle est irréversible pour $R_L = 0$, défavorable pour $R_L > 1$, et l'adsorption linéaire lorsque $R_L = 1$.

IV.6.1.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich tient compte de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant (lorsque la surface est recouverte de plus d'une couche) et suppose que l'adsorption se produit sur des sites ayant une énergie différentes les unes aux autres (Sarma et al. 2018). Ce dernier considère que le nombre de sites susceptibles d'adsorber le soluté est illimité. L'équation de Freundlich prédit que les concentrations de colorant sur l'adsorbant augmenteront tant qu'il y aura une augmentation de la concentration de colorant, où la quantité de matière adsorbée est

la somme de l'adsorption sur tous les sites (Maulan 2018). L'énergie d'adsorption varie en fonction de recouvrement de la surface par l'adsorbat. Le modèle empirique est généralement valable pour des faibles concentrations (Chang and Juang 2005). De plus, cet isotherme empirique assez satisfaisant peut être utilisé pour une adsorption non idéale, dont les sites d'adsorption non identiques ne sont pas toujours disponibles (Walker and Weatherley 2001). Le modèle de Freundlich est représenté par l'équation empirique suivante (eq. I-23) :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. I- 23})$$

Où C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mol/L). K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich qui représentent respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité de l'adsorption.

L'équation peut être linéarisée en prenant des logarithmes et elle s'exprime comme suit (eq. I-24):

$$\log(q_e) = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (\text{Eq. I- 24})$$

La représentation de $\log(q_e)$ en fonction de C_e donne accès aux paramètres K_F et n . La valeur de $1/n$ donne des informations caractéristiques concernant le processus d'adsorption. La valeur de $1/n$ inférieure à 1 implique une chimisorption ou une isotherme de Langmuir ordinaire, tandis que $1/n$ supérieure à 1 indique une adsorption coopérative (Sahoo and Prelot 2020).

IV.6.1.3 Modèle de Dubinin- Radushkevich

Dans l'isotherme Dubinin- Radushkevich, la quantité adsorbée est exprimée par l'équation ci-dessous (eq. I- 25):

$$q_e = Q_m \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (\text{Eq. I- 25})$$

Avec ε le potentiel d'adsorption exprimé par (eq. I- 26):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Eq. I- 26})$$

β donne l'énergie moyenne libre de sorption E (kJ/mol) au moment de son transfert de la solution en vrac à la surface du solide. E est calculé comme suit :

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad (\text{Eq. I- 27})$$

Si $E < 8$ kJ/mol, la physisorption serait le mécanisme d'adsorption dominant, et si E est de l'ordre de 8-16 kJ/mol, on pense que l'adsorption suit le mécanisme de la chimisorption (Sahoo and Prelot 2020).

IV.7. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que ΔG^0 (variation de l'énergie libre de Gibbs), ΔH^0 (variation de l'enthalpie standard) et ΔS^0 (variation de l'entropie) sont parmi les paramètres les plus importants qui interviennent dans l'établissement d'un système d'adsorption. Ses concepts originaux supposent que l'énergie ne peut pas être gagnée ou perdue, dont la variation d'entropie est la force motrice (Karaca et al. 2008) dans un système isolé. Ces paramètres thermodynamiques peuvent être calculés selon les équations suivantes (Bhatnagar and Jain 2005) :

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (\text{Eq. I- 28})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. I- 29})$$

$$\ln b = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (\text{Eq. I- 30})$$

Où k est la constante d'équilibre (L/mg), R est la constante de gaz (8,314 J/mol. K) et T est la température absolue (K). Ainsi, ΔH^0 (kJ/mol) et ΔS^0 (J/k. mol) ont été obtenus à partir de la pente et de l'interception de la ligne tracée par $\ln b$ en fonction de $1/T$, respectivement.

En général, la valeur de la variation de l'enthalpie libre standard ΔG^0 (kJ/mol) est le critère fondamental de l'étude thermodynamique, qui est estimé dans le cadre d'un système d'adsorption réversible par lots. ΔG^0 négatif montre la faisabilité d'un processus et le caractère spontané du processus d'adsorption avec une forte préférence pour les colorants sur les adsorbants (Oguz and Keskinler 2005). Avec l'augmentation de la température, ΔG^0 diminue en conséquence, démontrant une force motrice inférieure et entraînant ainsi une capacité d'adsorption plus faible. Tandis que ΔH^0 (mesuré expérimentalement) est une mesure de la force d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, donnant une indication de la force de liaison (Lima et al. 2006).

En général, pour l'adsorption physique ΔH^0 varie de 4 à 40 kJ/mole, alors que pour l'adsorption chimique, ΔH^0 varie de 40 à 800 kJ/mole (Tapan et al. 2005). Dans ce contexte, ΔH^0 positif représente la nature endothermique d'une adsorption et la possibilité d'une adsorption physique. Dans les processus d'adsorption physique, une augmentation de la

température entraîne une élévation de l'adsorption des colorants, ce qui exclut la possibilité de chimisorption. Cependant, un ΔH^0 faible montre que les colorants sont physisorbés sur l'adsorbant alors qu'un ΔH^0 négatif indique la nature exothermique de l'adsorption (Gupta et al. 2007), ce qui entraîne une libération d'énergie supplémentaire (interaction du colorant avec sa surface adsorbante). En fait, les valeurs de ΔH^0 reflètent un effet combiné des deux liaisons hydrogène endothermiques et les processus d'adsorption exothermique (Hu et al. 2006).

La variation de l'entropie (ΔS^0) représente la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et à la surface. Ainsi, ΔS^0 indique si une réaction particulière se déroule plus rapidement ou plus lentement qu'une autre réaction individuelle. Le signe ΔS^0 indiquerait la direction, pour l'adsorption (ΔS^{0+}), et pour la désorption (ΔS^{0-}) (Uzun and Güzel 2004). La valeur positive de ΔS^0 indique l'affinité d'adsorbant et le caractère aléatoire croissant à l'interface solide-solution pendant la fixation des colorants sur les sites actifs de l'adsorbant (Kavitha and Namasivayam 2008). Cela peut être lié au degré d'hydratation des molécules de colorants cationiques et à la désagrégation des dimères ou agrégats formés. Lorsque les molécules de colorant sont adsorbées sur la surface adsorbante, les molécules d'eau précédemment liées aux molécules de colorant sont déplacées par les espèces adsorbées (Oguz and Keskinler 2005), recevant plus d'entropie de translation qu'elle n'en perd par les molécules adsorbées (Hema et al. 2007), sont libérées et se dispersent dans la solution, ce qui permet la prévalence du caractère aléatoire dans le système.

IV.8. Système d'adsorption

IV.8.1 Système d'adsorption batch

Le procédé discontinu consiste à mélanger une certaine quantité de l'adsorbant avec un lot d'un fluide, le plus souvent un liquide. Après un temps préalablement déterminé, l'adsorbant peut être séparé du fluide soit pour être éliminé, soit pour être réutilisé (figure I-12). Si l'équilibre d'adsorption est atteint, la charge de l'adsorbat sur l'adsorbant pourrait être liée à la concentration finale de l'adsorbat en solution par le biais de l'isotherme d'équilibre.

Les adsorbants en poudre ou en granulés sont généralement ajoutés sous forme de suspension de manière à permettre une dispersion et un mélange adéquats. Cela peut se faire en utilisant un seul ou plusieurs lots. Dans l'industrie, le procédé par lots est facilement applicable à grande échelle ou à petite échelle, selon les besoins. À la fin des étapes, une

quantité finie du produit final est produite, et après désorption, l'adsorbant peut être utilisé pour une autre séquence de traitement par lots.

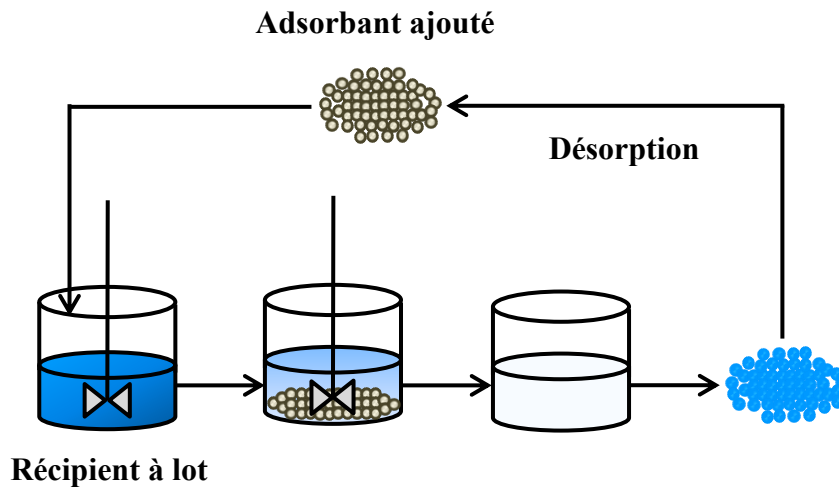


Figure I- 12 : Schéma de l'élimination des polluants par le procédé en batch

IV.8.2 Système d'adsorption continu

L'application des techniques d'adsorption pour le traitement des eaux usées à grande échelle utilise généralement des opérations continues, telles que des unités à lit fixe, car cela permet de traiter de grands volumes d'eau contaminée dans un délai plus court. Ces unités peuvent facilement passer du laboratoire à l'unité pilote, et le processus est facile à contrôler et à exploiter (Auta and Hameed 2013). Les procédés d'adsorption continue utilisant des colonnes à lit fixe sont des procédés efficaces pour mes cycles de l'adsorption/désorption (Charumathi and Das 2012).

Lorsque le fluide contaminé se déplace sur un lit fixe, le polluant à adsorber est transféré du fluide en vrac au lit adsorbant. Plusieurs étapes interviennent dans le processus global d'adsorption d'une seule molécule de polluants :

1. Étape de transfert de masse : transfert de masse de la masse du fluide à la surface de la particule adsorbante à travers la couche limite autour de la particule.
2. Étape de diffusion : diffusion interne à travers les pores de l'adsorbant.
3. Étape d'adsorption : adsorption sur la surface de la particule.

L'adsorption en mode dynamique se produit généralement dans un système ouvert dans lequel la solution d'adsorbant passe continuellement à travers une colonne verticale remplie d'adsorbant. Bien que des colonnes horizontales soient parfois utilisées, l'orientation verticale

est préférable pour éviter la création d'une distribution de flux médiocre ou inégale, lorsque des mouvements de particules ou une sédimentation du lit ont lieu. Pour les applications en phase liquide, les forces de flottabilité doivent également être prises en compte. La vitesse d'écoulement vers le haut doit normalement être suffisamment faible pour empêcher le soulèvement du lit. Cependant, dans certaines applications, il est souhaitable de permettre une certaine expansion du lit afin de limiter la chute de pression. Lorsque la vitesse minimale pour provoquer le soulèvement est dépassée, la chute de pression n'augmente que légèrement avec les augmentations de vitesse d'écoulement du fluide. Pourtant, une expansion trop importante peut entraîner un bon mélange du lit. Si cela devait se produire dans un lit fixe, cela ressemblerait au processus par lots et créerait le risque d'une réduction de la pureté du produit. Si le liquide contient des solides en suspension, il peut être préférable que le flux soit dirigé vers le bas. Dans les applications de traitement de l'eau, le lit adsorbant peut agir comme un piège à particules ainsi que comme un moyen d'éliminer le goût, l'odeur et les polluants.

Pour un processus d'adsorption en mode dynamique dans un lit fixe, le lit peut être divisé, en trois zones : la zone saturée (contenant un adsorbant presque saturé de polluants) ; la zone d'adsorption (où l'adsorption a effectivement lieu) ; et une zone propre dans laquelle l'adsorbant contient peu ou pas de polluant adsorbé. La taille et l'emplacement de ces trois zones dans le lit changent avec le temps.

Lorsque le fluide contaminé pénètre dans le lit, il rencontre d'abord la zone saturée dans laquelle l'adsorbant est déjà presque saturé de polluants et aucune adsorption n'a lieu (ce n'est pas le cas des lits propres frais). La zone saturée se propage progressivement à travers le lit, à mesure qu'une plus grande quantité de fluide contaminé descend dans le lit. L'adsorption des polluants se produit presque exclusivement sur une partie du lit appelée zone d'adsorption, en aval de la zone saturée. La concentration de polluants dans l'adsorbant varie de la quasi-saturation (au début de la zone d'adsorption) à une concentration proche de zéro (vers la fin de la zone d'adsorption). La partie du lit en aval de la zone d'adsorption contient très peu de polluant adsorbé, puisque le fluide qui traverse cette zone est pratiquement exempt de contaminants. Avec le temps, une plus grande partie du lit devient saturée par le polluant et la zone d'adsorption se déplace vers l'aval en formant une onde d'adsorption. Eventuellement, la partie antérieure de l'onde d'adsorption atteint l'extrémité du lit. Lorsque cela se produit, le flux traité commence à avoir des concentrations de polluants supérieures aux valeurs souhaitées. Ce point est appelé le point de rupture et la courbe correspondante de la concentration de polluant dans l'effluent en fonction du temps est appelée la courbe de

rupture. Au-delà du point de rupture, la concentration de polluants dans l'effluent augmente rapidement (c'est-à-dire que la courbe de rupture est généralement raide), jusqu'à ce qu'elle atteigne un point d'épuisement défini arbitrairement lorsque la colonne approche de la saturation. Ensuite, l'effluent qui sort du lit a la même concentration de polluant que le flux entrant. Une représentation schématique du mouvement de la zone d'adsorption et de la courbe de percée qui en résulte est présentée à la figure I-13.

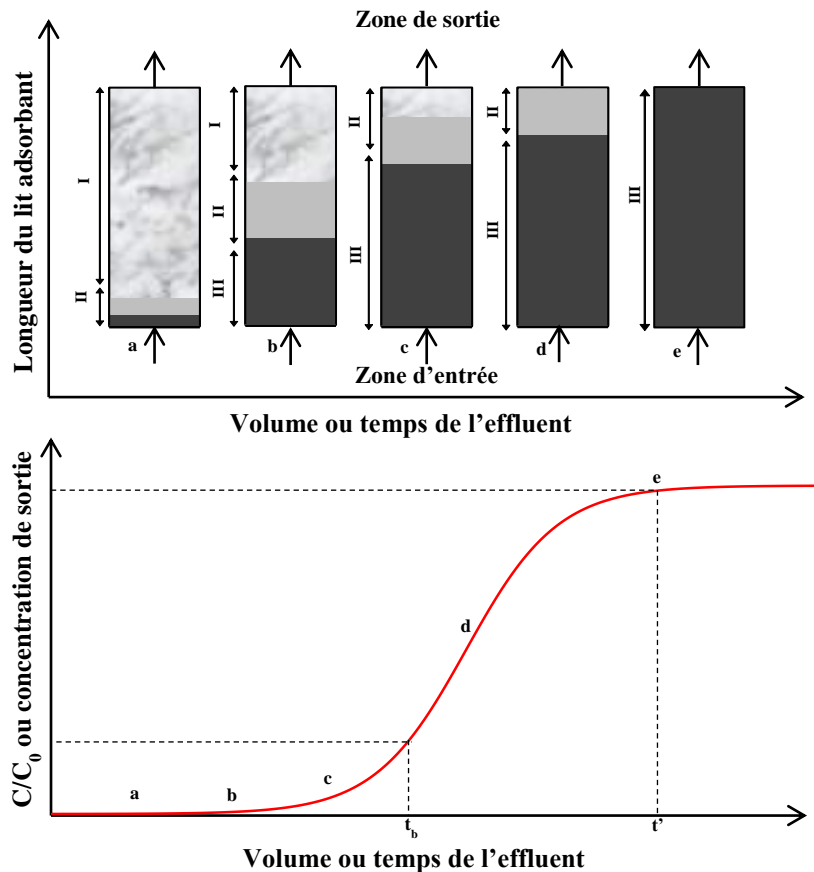


Figure I- 13 : Représentation schématique du mouvement de la zone d'adsorption et de la courbe de percée

Les premières couches sont toujours en contact direct avec le flux au niveau de concentration de contaminants la plus élevée, C_0 . À mesure que le flux pollué continue de s'écouler dans la colonne, les premières couches d'adsorbant deviennent pratiquement saturées de soluté et moins efficaces pour l'adsorption ultérieure. Ainsi, la zone d'adsorption primaire se déplace à travers la colonne vers des zones d'adsorbant plus frais. Le mouvement ondulatoire de cette zone, accompagné d'un mouvement du flux de concentration C_0 , se produit à une vitesse beaucoup plus lente que la vitesse linéaire de l'eau ou des eaux usées. À mesure que la zone d'adsorption primaire se déplace dans la colonne, de plus en plus de soluté

a tendance à s'échapper dans l'effluent, comme l'indique la séquence des schémas de la figure I-13.

Pour la plupart des procédés d'adsorption dans le traitement de l'eau et des eaux usées, les courbes de rupture présentent une forme caractéristique en S, mais avec des degrés variables de pente et de position du point de rupture. Les facteurs qui affectent la forme réelle de la courbe comprennent la forme de l'isotherme d'adsorption, la concentration du soluté, le pH, le mécanisme de limitation de la vitesse d'adsorption et nature des conditions d'équilibre, taille des particules, la profondeur du lit et la vitesse d'écoulement. En règle générale, le délai avant rupture est augmenté en diminuant la taille des particules d'adsorbant, la concentration de soluté dans le flux d'alimentation, le pH de l'eau d'alimentation, le débit d'alimentation ou en augmentant la profondeur du lit. Si la profondeur totale du lit est inférieure à la longueur de la zone d'adsorption primaire requise pour une élimination efficace du soluté, la concentration du soluté dans l'effluent augmentera fortement à partir du moment où l'effluent est évacué de l'adsorbeur pour la première fois (El-Naas and Alhaija 2013).

IV.8.2.1 La modélisation de l'adsorption continue

La modélisation de la courbe de percée permet de corréliser les données expérimentales avec des modèles mathématiques pour comprendre clairement les propriétés de la surface, les mécanismes d'adsorption et le degré d'affinité de l'adsorbant utilisé (Liu et al. 2015). Pour cette raison, plusieurs modèles ont été développés à partir de solutions analytiques du bilan massique différentiel dans le lit fixe ou par des solutions empiriques.

a. Modèle d'Adams-Bohart

Le modèle d'Adams-Bohart a été développé en tenant compte de la théorie de la réaction de surface qui suppose que l'équilibre n'est pas instantané, et que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la capacité d'adsorption et à la concentration de soluté (Bohart and Adams 1920). Le modèle d'Adams-Bohart est utilisé pour la modélisation de l'adsorption sur colonne remplie et pour décrire la courbe de percée reliant la concentration C_t/C_0 avec le temps de contact t dans les systèmes continus (Zebedius et al. 2014). Les modèles indiquent que le taux d'adsorption dépend fortement de la liaison disponible des sites d'adsorption et de la concentration de colorant (Singh et al. 2014).

L'expression de ce modèle peut être exprimée comme suit :

$$C_t/C_0 = \exp\left(k_{AB}C_0t - k_{AB}q_0 \frac{z}{v_z}\right) \quad (\text{Eq. I- 31})$$

Où C_0 et C_t sont respectivement les concentrations de soluté à l'entrée et à la sortie de la colonne d'adsorption, k_{AB} est la constante cinétique du modèle de Adams-Bohart, q_0 est la capacité d'adsorption stœchiométrique du lit (liée à la capacité d'adsorption prédite par l'isotherme d'équilibre pour C_t/C_0 , en unités de masse par volume d'adsorbant), v_z est la vitesse linéaire et z est la hauteur du lit. Les paramètres de l'équation de Adams-Bohart tels que la capacité d'adsorption q_0 et la constante de vitesse K_{AB} sont déterminés expérimentalement, en traçant le graphe $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps de contact.

b. Modèle Yoon-Nelson

Le modèle de Yoon-Nelson (Yoon and Nelson 1984) a été proposé pour prévoir et décrire la nature des courbes de percée. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbant sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant la vitesse de dégradation par adsorption pour chaque molécule est proportionnelle à la vitesse d'adsorption et à la courbe de rendement du matériau adsorbé. La forme linéaire du modèle peut s'écrire comme suit :

$$C_0/C_t = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN}t) \quad (\text{Eq. I- 32})$$

Où k_{YN} est la constante cinétique de Yoon-Nelson (min^{-1}) et τ le temps nécessaire pour une percée de 50% du front d'adsorption (min).

c. Modèle de Thomas

Thomas a résolu le bilan massique différentiel pour un système avec des isothermes d'adsorption de type Langmuir, sans dispersion axiale, et une cinétique décrite par un modèle pseudo-second-ordre (Thomas 1944). Le modèle de Thomas est l'un des modèles les plus utilisés, et ce modèle est basé sur le comportement de l'écoulement en lit, c'est-à-dire pas de dispersion axiale (Riazi et al. 2014), et il est exprimé comme :

$$C_t/C_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_0m}{F} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (\text{Eq. I- 33})$$

Où k_{Th} est la constante cinétique de Thomas ($\text{mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$), m est la masse de l'adsorbant (g) et F est le débit de fonctionnement (mL/min). Dans cette équation, q_0 la quantité du soluté

adsorbé à l'équilibre théorique est exprimé en unités de masse du soluté par masse de l'adsorbant (mg/g). Les constantes K_{Th} et q peuvent être déterminées à partir d'un tracé de $\ln(C_0/C_t - 1)$ en fonction de t .

d. Modèle de Clark

Le modèle de Clark est basé sur le concept de transfert de masse et l'isotherme de Freundlich (Clark 1987). L'expression linéarisée de ce modèle est :

$$\left(C_t / C_0 \right)^{n-1} = \exp(-rt + \ln A) \quad (\text{Eq. I- 34})$$

Où n est la constante de Freundlich ; r et A sont les paramètres du modèle de Clark.

IV.9. Polluants mixtes

De nombreuses études se concentrent sur l'élimination d'un polluant modèle unique par adsorption. Cependant, dans les eaux usées contenant des colorants, comme dans les industries textiles, les effluents contiennent normalement un mélange de plusieurs colorants plutôt qu'un seul (Gadigayya Mavinkattimath et al. 2017). La présence d'autres colorants dans une solution peut affecter l'adsorption du colorant ciblé sur l'adsorbant. Les interactions entre les composés peuvent renforcer mutuellement (effet synergique) ou créer l'un sur l'autre un effet inhibiteur (effet antagoniste) de la capacité d'adsorption (Turabik 2008). Dans le cas où il existe un effet d'interaction entre les composants du mélange, les données d'équilibre obtenues à partir de systèmes aqueux à composant unique ne sont pas adéquates.

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre jouent un rôle important dans la modélisation prédictive qui est utilisée pour la conception et l'analyse des systèmes d'adsorption à composants multiples. Diverses équations isothermes multi-composants ont été développées pour l'adsorption de solutés comme les métaux et les colorants (Noroozi et al. 2008; Sellaoui et al. 2016). Les modèles d'équilibre à composant unique ne sont applicables qu'à une concentration initiale spécifiée de l'autre colorant. Cela limite leur application pour les solutions aqueuses de mélanges de colorants à diverses concentrations. Étant donné que l'interaction d'un composant avec les autres composants d'un mélange peut être synergique, antagoniste ou non interactive, les résultats de l'adsorption ne peuvent être prévus avec précision sur la base d'études portant sur un seul composant (Aksu et al. 2002).

Les prévisions des conditions d'équilibre à composants multiples sont compliquées en raison de l'interaction et des effets de concurrence entre les composants concernés (Noroozi et al. 2008; Noroozi and Sorial 2013) . Plusieurs modèles d'adsorption compétitive à composants multiples ont été proposés pour décrire l'interaction antagoniste entre la quantité adsorbée d'un composant et les concentrations de tous les autres composants, soit en solution, soit déjà adsorbés à l'équilibre. Ces isothermes vont de modèles simples liés aux seuls paramètres isothermiques individuels (modèles d'adsorption non modifiés) à des modèles plus complexes liés aux paramètres isothermiques individuels et aux facteurs de correction (modèles d'adsorption modifiés) (Bellot and Condoret 1993; Esposito et al. 2001). Pour sa simplicité, le modèle Langmuir modifié reste l'isotherme le plus utilisé pour les systèmes multi-composants (Noroozi and Sorial 2013). Le modèle de Langmuir monocomposant peut être étendu pour décrire un système d'adsorption compétitif à plusieurs composants (Bellot and Condoret 1993). Un autre modèle isotherme multi-composant couramment utilisé est le modèle empirique étendu de Freundlich.

IV.9.1 Modèle étendue de Langmuir

L'équation étendue de Langmuir proposée par Yang (Atun et al. 2009) suppose que tous les ions ou molécules d'adsorbat sont en concurrence pour des sites d'adsorption énergétiquement identiques et peut s'écrire comme suit :

$$q_{e,i} = \frac{q_m K_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_{e,j}} \quad (\text{Eq. I- 35})$$

Où q_m et K dans l'équation (I- 35) sont des constantes de Langmuir pour la capacité d'adsorption maximale des adsorbants (mmol/g) et l'absorptivité des adsorbats (L/mmol) dans le système unique, respectivement.

IV.9.2 Modèle étendu de Freundlich

La quantité du premier composant à l'équilibre ($q_{e,1}$) dans les systèmes d'adsorption binaire peut être calculée à l'aide de l'équation isotherme étendue de Freundlich suivante (Fritz and Schluender 1974) :

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{n_1+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_1}} \quad (\text{Eq. I- 36})$$

où $K_{F,1}$ et n_1 sont les constantes isothermes de Freundlich du premier composant dans le système soluté simple et les trois autres paramètres (x_1 , y_1 et z_1) sont ses constantes de

Freundlich étendues ; $C_{e,1}$ et $C_{e,2}$ sont les concentrations d'équilibre des premier et deuxième composants dans des solutions binaires, respectivement.

Chapitre II : Protocoles Expérimentaux Et Méthodes Analytiques

Ce chapitre du manuscrit est dédié à : (a) la description des structures et les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées dans ce travail (bleu de méthylène (BM), rouge de Congo (RC), bleu basique 3 (BB3) et orange de méthyl (OM)), (b) le mode de préparation des adsorbants utilisés (minéral (Argile de Fès) et végétal (cupressus sempervirens)), (c) la description des différents techniques utilisées pour caractériser les différents solides préparés ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des fonctions acido-basiques de surface et du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) et (d) les dispositifs et les conditions de fonctionnement utilisés pour réaliser les tests d'adsorption en mode statique et dynamique.

De nombreuses technologies sont étudiées pour l'élimination des colorants dans l'eau. Parmi les techniques proposées, nous avons choisi la technique d'adsorption sur un support (Zhou et al. 2015; Kaykhali et al. 2018). Dans ce travail de thèse nous sommes intéressées à deux matériaux adsorbants abondants et à faibles coûts présents en grande quantité au Maroc :

- Le cupressus sempervirens est un important déchet dans la zone forestière. Son exploitation permettra la valorisation de ces déchets et fournira une valeur économique supplémentaire aux acteurs du secteur (Bencheqroun et al. 2019).
- L'argile, qui a démontré son efficacité dans l'adsorption des colorants organiques dans plusieurs études (Bentahar et al. 2017; Kausar et al. 2018; Bencheqroun et al. 2019), est une ressource naturelle que le Maroc possède dans plusieurs régions.

Ce chapitre est consacré à la description des structures et des propriétés physico-chimiques des molécules étudiées dans ce travail (bleu de méthylène (BM), rouge du Congo (RC), bleu de base 3 (BB3) et orange de méthyle (OM)), de même que la méthode de préparation des adsorbants utilisés (minéraux (argile de Fès) et végétaux (cupressus sempervirens)), ensuite une description des différentes techniques utilisées pour caractériser les différents solides préparés et les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des fonctions acide-base de surface et du pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) et finalement les dispositifs et les conditions de fonctionnement utilisés pour effectuer des essais d'adsorption en mode statique et dynamique.

I. Produits chimiques

I.1. Réactifs

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (tableau II-1), sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Produit chimique	Formule chimique	Utilisation
Acide chlorhydrique (32%)	HCl	- Ajustement de pH
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	- Fonctions acido-basiques des adsorbants
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	- Fonctions acido-basiques des adsorbants
Chlorure de sodium	NaCl	- pH point de charge zéro des adsorbants
Hydroxyde de sodium	NaOH	- Ajustement de pH
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	- Fonctions acido-basiques des adsorbants
Rouge de méthyle	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	- Indicateur coloré pour dosage des fonctions acido-basiques des adsorbants

I.2. Polluants

Dans ce travail quatre polluants de la même nature ont été étudiés, en l'occurrence des colorants industriels fréquemment utilisés dans le domaine du textile nommés bleu de méthylène (BM), rouge de Congo (RC), bleu basique 3 (BB3), et orange de méthyl (OM). Ces polluants sont caractérisés par leur capacité de résistance à la biodégradabilité naturelle, sont généralement contenus dans les effluents des unités de fabrication textile et plus précisément à la sortie des unités dédiées à l'ennoblissement.

I.2.1 Bleu de méthylène

Le colorant basique, bleu de méthylène (formule chimique C₁₆H₁₈ClN₃S (figure II-1), nommé chlorure de méthylthioninium, masse molaire 319,852 g/mol, solubilité dans l'eau 40 g/L à 20°C, numéro CAS : 122965-43-9) fournis par HiMedia Laboratories, Mumbai, India, a été utilisé sans autre purification pour la préparation des eaux usées synthétiques. Une quantité précisément pesée a été dissoute dans l'eau distillée pour la préparation d'une solution mère avec une concentration donnée. Des solutions expérimentales de la concentration désirée ont été obtenues par des dilutions successives.

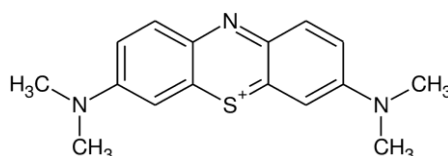


Figure II- 1 : Structure chimique de la molécule du bleu de méthylène

I.2.2 Rouge Congo

Le rouge Congo dont la structure est illustrée sur la figure II-2, de formule chimique $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, de poids moléculaire 696,66 g/mol, de numéro CAS : 573-58-0, de solubilité de 25 g/L dans l'eau à 20 °C, et qui appartient à la famille des colorants acide a été acheté à Sigma-Aldrich, et utilisé sans purification. De la même façon une quantité du rouge Congo a été pesée pour la préparation d'une solution mère, puis des dilutions successives ont été réalisées pour avoir des concentrations souhaitées.

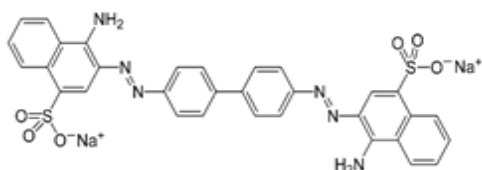


Figure II- 2 : Structure chimique de la molécule du rouge Congo

I.2.3 Bleu basique 3

Le bleu basique 3 est un colorant de la famille des colorants azoïques, utilisé dans la production textile dont le nom commercial est le bleu BG 200%, BB3 a été fourni par DyeStar, et utilisé dans les expériences sans aucune purification. Une quantité de colorant a été dissoute dans de l'eau distillée pour préparer une solution mère. Des dilutions successives ont été faites pour la préparation des solutions expérimentales à concentrations souhaitées. Formule chimique $C_{20}H_{26}ClN_3O$, masse molaire 359,90 g/mol, solubilité dans l'eau 40 g/L à 20°C, numéro CAS : 33203-82-6.

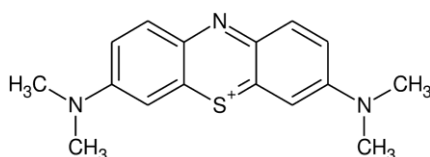


Figure II- 3 : Structure chimique de la molécule du bleu basique 3

I.2.4 Orange de méthyle

L'orange de méthyle étudié est un produit commercial de Sigma-Aldrich avec le numéro CAS : 547-58-0, formule chimique $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, masse molaire 327,34 g/mol, de solubilité de 5g/L à 20°C et sa structure chimique est illustrée sur la figure ci-dessous (figure II-4). Il a été utilisé sans purification supplémentaire, comme les autres colorants, des

solutions filles ont été préparées par des dilutions successives à partir d'une solution mère qui a été déjà préparée.

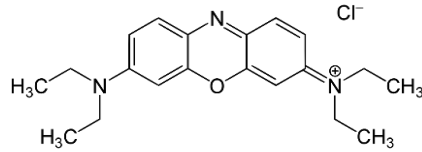


Figure II- 4 : Structure chimique de la molécule d'orange de méthyl

I.3. Matériaux adsorbants

Dans le cadre de valorisation des déchets sous leurs formes naturelles, deux adsorbants ont été choisis pour ce travail : l'argile et le cupressus sempervirens, dans le but d'éliminer les quatre colorants dans les effluents liquides.

I.3.1 Argile naturelle

L'argile objet de ce travail, a été prélevée d'un site géologique situé dans la région Benjellik, à 10 km de la ville de Fès. Elle a été utilisée directement après son extraction de la carrière sans aucune activation préalable. Après son utilisation, l'argile brute a été broyée et tamisée pour obtenir des particules de taille variant entre 60 et 100 μm . L'argile récupérée est mise en suspension dans un volume d'eau distillée sous agitation constante pendant quelques heures. La fraction argileuse est, ensuite, récupérée et, déposée à l'étuve à 110°C. Les échantillons ont été stockés dans des bouteilles de verre hermétiques.

I.3.2 Cupressus sempervirens

Les cônes de cupressus sempervirens ont été collectés de la région de Fès au Maroc. Les échantillons ont été lavés plusieurs fois avec l'eau de robinet afin d'éliminer les impuretés, ensuite séchés à 110°C pendant 24h. Les échantillons séchés ont été coupés en petites portions, puis broyés à l'aide d'un broyeur domestique. Les particules ayant une granulométrie inférieure à 100 μm ont été sélectionnées pour la caractérisation des cônes et les expériences d'adsorption en mode batch (figure II-5). Pour les expériences d'adsorption en conditions dynamiques, des échantillons de diamètre de particules compris entre 100 et 200 μm ont été utilisés. Les échantillons ont été stockés dans des bouteilles de verre hermétiques.



Figure II- 5 : Cônes du Cupressus Sempervirens brutes et broyés

II. Méthodes de caractérisation des adsorbants

II.1. Propriétés texturales

II.1.1 Caractérisations physico-chimiques des adsorbants

II.1.1.1 Mesure de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique représente une importante mesure pour la caractérisation des solides poreux. L'adsorption de gaz à la surface du solide est la méthode appropriée pour répondre à cette exigence.

L'analyse de la surface spécifique et le volume des pores a été mesurée à l'aide d'un porosimètre ASAP 2020 - Micromeritics commercialisé par la société Micromeritics (figure II-6). Cette analyse a été effectuée au sein du Laboratoire Eau Energie et Environnement à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax – Tunisie.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est couramment utilisée pour évaluer les données d'adsorption de gaz et générer un résultat de surface spécifique exprimé en unités de surface par masse d'échantillon (m^2 / g).

Le volume de gaz (généralement de l'azote) adsorbé à la surface des particules est mesuré au point d'ébullition de l'azote ($-196^\circ C$). À cette température, l'azote gazeux est en dessous de la température critique et se condense donc à la surface des particules. On suppose que le gaz se condense sur la surface en une monocouche et donc, comme on connaît la taille de l'atome/molécule de gaz, la quantité de gaz adsorbé (condensé) est corrélée à la surface totale des particules, y compris les pores à la surface (les pores inaccessibles ne sont pas détectés). C'est ce calcul de corrélation, du volume absorbé à la surface, qui constitue la théorie BET.

L'équation BET, telle que présentée ci-dessous, est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer les valeurs de la monocouche et de la surface spécifique dans des matériaux poreux.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \left(\frac{C_{BET}-1}{V_m C_{BET}} \right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. II- 1})$$

Où P est la pression d'équilibre (kPa), P₀ est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa), V est le volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P (L), V_M est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L) et C_{BET} est la constante caractéristique du système gaz-solide étudié sans dimension.

La représentation graphique de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de P/P₀ conduit à une droite pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,3. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche (V_m) et la constante C_{BET} caractéristique du système adsorbant-adsorbat étudié et fonction de l'énergie d'adsorption d'une monocouche d'adsorbat et de l'énergie d'adsorption des couches qui suivent la première. La surface spécifique (S_{BET}) peut alors être déterminée.

$$S_{BET} = (V_m N_A \sigma / v_m) m \quad (\text{Eq. II- 2})$$

Avec S_{BET} est la surface totale de l'échantillon (m²/g), m est la masse d'échantillon en gramme, v_m est le volume occupé par une mole de gaz (L/mol), N_A est le nombre d'Avogadro (mol⁻¹), σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (σ = 0,162 nm² dans le cas de l'azote à -196 °C) et V_m le volume de vapeur nécessaire pour conduire à la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface de solide exprimée en cm³.

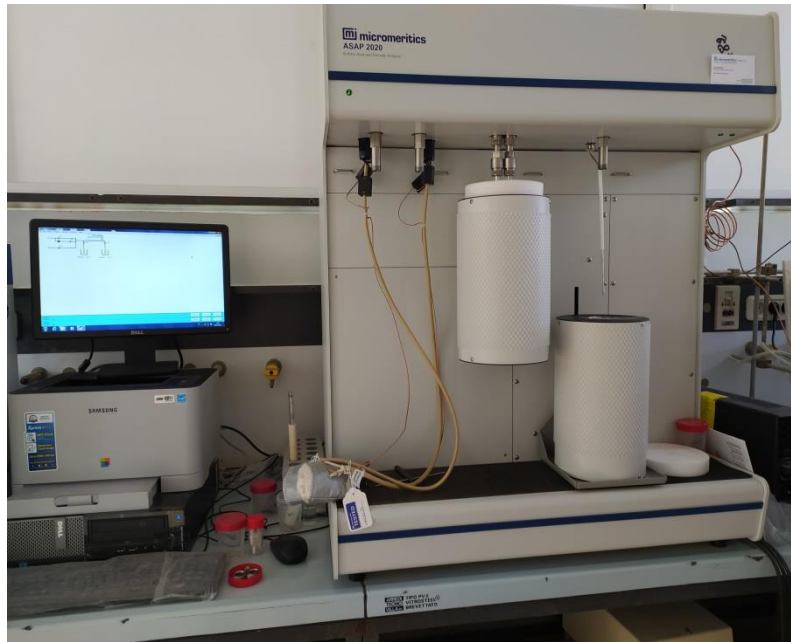


Figure II- 6 : Appareil de BET, de type ASAP 2020 Micromeritics

II.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour la caractérisation primaire des propriétés des matériaux comme la structure cristalline, la taille des cristallites et la déformation. La diffraction des rayons X fonctionne sur le principe de l'équation de Bragg, qui peut être décrite en termes de réflexion d'un faisceau de rayons X collimaté sur un plan cristallin de l'échantillon à caractériser.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. II- 3})$$

Avec d est l'espacement réticulaire entre les plans diffractant, θ l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant, n est l'ordre de réflexion, et λ est la longueur d'onde du faisceau incident qui est égale $1,54056 \text{ \AA}$.

La DRX est basée sur la diffusion élastique à angle large et est généralement utilisée pour les matériaux ordonnés (en particulier les matériaux cristallins ordonnés à longue distance), et n'est pas recommandée pour les matériaux désordonnés. Un faisceau de rayons X traverse l'échantillon et est diffusé, ou diffracté, par les atomes sur le trajet des rayons X étudiés. L'interférence due à la diffusion des rayons X les uns avec les autres est observée en appliquant la loi de Bragg et en positionnant le détecteur de manière appropriée, et les caractéristiques de la structure cristalline du matériau sont déterminées (Raval et al. 2018).

La diffraction des rayons X des phases préparées a été analysée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X sur poudre de marque (X'Pert PRO Diffractometer on panalatycaI powder) équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrapid. Le fonctionnement de cet appareil est assuré par une anticathode de cuivre à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Le site des enregistrements portent sur une gamme de valeurs d'angle 2θ variant de $10^\circ < 2 < 60^\circ$ avec un pas de $0,01^\circ$.



Figure II- 7 : Appareil d'analyse de diffraction des rayons X (X'Pert PRO Diffractometer on panalatycaI powder)

II.1.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, est une technique analytique utilisée pour identifier les matériaux organiques, polymères et, dans certains cas, inorganiques. La méthode d'analyse IRTF utilise la lumière infrarouge pour scanner les échantillons et observer les propriétés chimiques.

L'instrument IRTF envoie un rayonnement infrarouge d'environ 4000 à 100 cm^{-1} à travers un échantillon, certains rayonnements étant absorbés et d'autres passant à travers. Le rayonnement absorbé est converti en énergie de rotation et/ou de vibration par les molécules de l'échantillon. Le signal résultant au niveau du détecteur se présente sous la forme d'un spectre, typiquement de 4000 à 400 cm^{-1} , représentant une empreinte moléculaire de

l'échantillon. Chaque molécule ou structure chimique produira une empreinte spectrale unique, faisant de l'analyse IR-TF un excellent outil pour l'identification chimique.

Pour cette étude, les analyses exécutées par spectroscopie IR-TF ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type (VERTES 70) (Bruker Optics S.a.r.l, France). Il couvre un domaine spectral compris entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ permettant d'identifier les groupements fonctionnels existants sur les solides. Les spectres IRTF sont enregistrés en mode transmission avec un nombre de balayage de 64 et une résolution de 4 cm^{-1} . Tous les spectres ont été enregistrés sous air à la température ambiante.



Figure II- 8 : Spectrophotomètre a transformée de Fourier (IRTF) de modèle VERTEX 70

II.1.1.4 Analyse de la surface et de la morphologie par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes électroniques à balayage révèlent des informations sur la morphologie externe (texture), la composition chimique en surface, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant le matériau (Ellingham et al. 2018). Les échantillons analysés sont irradiés par un faisceau d'électrons. Les signaux produits lorsque le faisceau interagit avec la surface de l'échantillon comprennent des électrons secondaires, des électrons de rétrodiffusion, des électrons Auger, des rayons X et des photons de différentes énergies.

Toutefois, ce sont les électrons secondaires et les électrons de rétrodiffusion qui sont les plus importants, car ils varient en fonction des différentes topographies de surface et permettent de produire des images à haute résolution de 1 nm. Lorsqu'ils sont couplés à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), les informations sur la composition chimique et élémentaire peuvent être collectées simultanément aux informations topographiques et cristallographiques. L'analyse EDX génère des données constituées de spectres avec des pics correspondant aux différents composants présents dans l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage (MEB-EDX) utilisé pour l'analyse de la morphologie et la composition élémentaire des matériaux est de marque Quattro ESEM au National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST).



Figure II- 9 : Microscope électronique à balayage (MEB-EDX) de modèle (Quattro ESEM)

II.1.2 Analyses chimiques de surface

II.1.2.1 Détermination de pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) est un paramètre essentiel pour comprendre le mécanisme et la capacité du processus d'adsorption. La valeur du pH_{pzc} indique le type des sites actifs et les fonctions présents à la surface des adsorbants. La mesure du pH_{pzc} a été effectuée en plaçant 50 mL d'une solution de NaCl de 0,1 N dans un erlenmeyer et le pH de la solution a été ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 12 en ajoutant des solutions de HCl ou NaOH

(0,1 M). Par la suite, une quantité de 0,15 g des adsorbants étudiés a été ajoutée séparément puis le mélange a été barboté pendant 8 min par l'azote (N₂) pour éliminer le dioxyde de carbone (CO₂) dissout. Les solutions ont été mises en agitation avec une vitesse de 200 tr/min à température ambiante (25°C) pendant 72 h afin de déterminer le pH final. Un tracé de ΔpH en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ a été obtenu pour calculer le point de charge zéro (pH_{pzc}). La valeur de ΔpH a été calculée comme la différence entre le pH_{final} et le $\text{pH}_{\text{initial}}$ des solutions. Le point du pH de charge zéro est déterminé par le point où se coupe chaque courbe avec la droite $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$), ce qui indique que la charge nette de la surface de chaque adsorbant est positive pour des pH inférieurs au pH_{pzc} et négative pour des pH supérieurs au pH_{pzc} .

II.1.2.2 Détermination des fonctions acido-basiques de surface

Les quantités des groupes de surface acides et basiques ont été déterminées selon la méthode de Boehm (Oickle et al. 2010). Une masse de 1,5 g d'adsorbants a été ajoutée à 50 mL de 0,1 N des solutions suivantes : Hydroxyde de sodium (NaOH), Carbonate de sodium (Na₂CO₃), Bicarbonate de sodium (NaHCO₃) et acide chlorhydrique (HCl). Les flacons ont été scellés et agités pendant 72 h sous température ambiante. Ensuite, après filtration des 10 mL du filtrat ont été pipetés, et l'excès de base ou d'acide a été titré avec HCl ou NaOH (0,1 N), respectivement.

Les quantités de sites acides et basiques de différents types ont été calculées selon les hypothèses suivantes : NaHCO₃ ne neutralise que les groupes carboxyliques ; le Na₂CO₃ peut également réagir avec des acides plus faibles comme les lactones et les lactoles ; le NaOH peut neutraliser en outre les phénols ; et enfin HCl est capable de réagir avec tout groupe fonctionnel basique. Le nombre de sites d'acide et de base en surface a été calculé à partir de la quantité de HCl et NaOH ayant réagi avec les groupements fonctionnels de surface. Pour avoir une meilleure reproductibilité des résultats, au moins trois titrages ont été effectués avec chacun des échantillons étudiés. Des valeurs moyennes ont donc été calculées.

III. Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux de formes différentes, ont été utilisés dans ce travail.

III.1. Adsorption en mode batch

III.1.1 Dispositif expérimental

III.1.1.1 Adsorption d'un seul colorant

Pour étudier l'effet de chaque paramètre sur l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur les deux adsorbants, une démarche a été suivie lors de cette étude et les expériences ont été réalisées en régime statique en utilisant le dispositif représenté dans la figure II-10. Pour chaque série d'expériences, 20 mL de solution chargée en colorant de concentration, pH et quantité d'adsorbant connus ont été mis dans un erlenmeyer de 50 mL. Le mélange a été mis sous agitation magnétique à l'aide d'un agitateur multiposte dans un bain-marie thermostaté avec une vitesse de 200 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Par la suite, les échantillons ont été centrifugés à une vitesse de 40000 tr/min pendant 10 min et les solutions surnageante ont été analysées pour mesurer la teneur résiduelle en colorant. Après l'équilibre, la concentration de l'adsorbat dans la solution résiduelle a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (UV 6300PC- VWR) à des longueurs d'onde maximale λ_{max} à 665,0 nm pour le bleu de méthylène (BM), à 497,0 nm pour le rouge Congo (RC), le bleu basique 3 (BB3) à 654,0 nm et 466,0 nm pour l'orange de méthyl (OM).

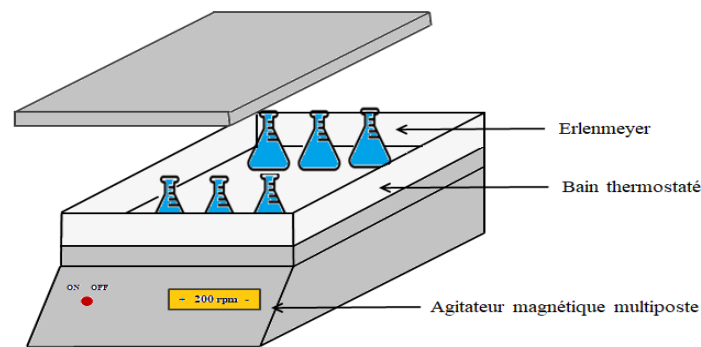


Figure II- 10 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch

La quantité totale de colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (q_e , mg/g) et la quantité de colorant adsorbé à l'instant t (q_t , mg/g) ont été calculées à l'aide de l'équation II-4 (Bencheqroun et al.2019):

$$q_{t,e} = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m} \quad (\text{Eq. II- 4})$$

où C_0 (mg/L) et $C_{t,e}$ (mg/L) sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'instant t ou la concentration à l'équilibre du colorant ; m (g) est la masse d'adsorbant utilisée et V (L) est le volume de la solution de colorant utilisé dans l'expérience.

Le pourcentage d'élimination des colorants (R , %) a été exprimé comme suit (Bencheqroun et al. 2019):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. II- 5})$$

III.1.1.2 Adsorption multiple

L'adsorption simultanée (appelée aussi coadsorption) de mélanges binaire de colorants a également été étudiée dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour la mono-adsorption (adsorption d'un seul colorant). L'adsorption de colorants en mélange binaire a été réalisée en ajoutant une quantité d'adsorbant dans des erlenmeyers contenant 20 mL de solution de mélange de colorants à une concentration connue. Les concentrations résiduelles des colorants ont également été déterminées en mesurant l'absorbance maximale de chaque colorant à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. En conséquence, dans un système binaire, les concentrations dans les solutions ont été calculées par les équations suivantes (Kurniawan et al. 2012; Anirudhan and Ramachandran 2015; Bencheqroun et al. 2018) :

$$C_A = \frac{KB_2 d_1 - KB_1 d_2}{KA_1 KB_2 - KA_2 KB_1} \quad (\text{Eq. II- 6})$$

$$C_B = \frac{KA_1 d_2 - KA_2 d_1}{KA_1 KB_2 - KA_2 KB_1} \quad (\text{Eq. II- 7})$$

Où les indices A et B représentent les colorants d'un système soluté binaire. KA_1 , KB_1 , KA_2 et KB_2 sont les constantes d'étalonnage pour les composants A et B à λ_1 et λ_2 , respectivement. d_1 et d_2 sont les densités optiques à λ_1 et λ_2 , respectivement. C_A et C_B sont les concentrations des composés A et B en solution binaire après l'équilibre.

III.1.2 Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée a été étudié en mettant en contact 20 mL d'une solution à concentration initiale en colorant connue avec différentes doses d'adsorbant à température constante pendant 24 h à l'aide d'un agitateur à bain d'eau à une vitesse d'agitation de 200 tr/min. A l'équilibre, les échantillons ont été ensuite centrifugés et la

concentration résiduelle a été analysée par spectrophotométrie en surveillant les changements d'absorbance à une longueur d'onde d'absorbance maximale de chaque colorant étudié. Après analyse des résultats, la masse optimale d'adsorbant, conduisant à un maximum de rétention du colorant, est définie.

III.1.3 Effet du pH initial

L'effet de pH initial sur l'élimination des colorants a été étudié pour des pH allant de 2 à 12. Le pH des solutions a été ajusté en utilisant de NaOH (0,1 N) et de HCl (0,1 N). Dans cette étude 20 mL de solution de colorant de concentration fixe ont été agités avec la dose optimale d'adsorbant à l'aide d'un agitateur magnétique à bain d'eau à température constante. L'agitation a été faite pendant 24h, à une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Après équilibre, les échantillons ont été centrifugés et la concentration résiduelle de colorant a été analysée comme auparavant.

III.1.4 Cinétique d'adsorption

Les expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et d'élucider le mécanisme du processus d'adsorption. Les expériences ont été effectuées en agitant 200 mL de solution chargée en colorant de concentration initiale connue avec la masse optimale de l'adsorbant, et du pH précédemment déterminée à température constante et à une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Des échantillons de 5 mL ont été prélevés à la pipette à différents intervalles de temps. Finalement, les échantillons prélevés ont été ensuite centrifugés à une vitesse de 5000 tr/min pendant 10 min et la concentration du colorant dans la solution surnageante a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

III.1.5 Isothermes d'adsorption simples

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans un ensemble d'erlenmeyers où des solutions de colorant (20 mL) ont des concentrations initiales qui varient de 25 - 1000 mg/L. Une masse optimale d'adsorbant a été ajoutée aux solutions de colorant et le mélange a été agité avec une vitesse de 200 tr/min pendant 24 h pour atteindre l'équilibre de la solution solide-liquide. Les échantillons sont prélevés et centrifugés pendant 10 min à une vitesse de

5000 tr/min et la concentration finale de colorant dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible.

III.2. Adsorption en mode dynamique

III.2.1 Dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption en mode continu, ont été réalisées à l'aide d'une colonne de Pyrex de 2 cm de diamètre interne et 50 cm de hauteur. Le réacteur a été rempli d'une masse connue d'adsorbant (figure II-11) ayant une fraction du diamètre des particules comprise entre 100 et 200 μm . Initialement, le lit a été lavé à l'eau distillée afin d'éliminer tout l'air interstitiel. Une couche en laine de verre a été déposée à la base de la colonne pour éviter toute perte de matière pendant l'opération d'adsorption et des billes de verre ont été utilisées pour maintenir l'adsorbant. La colonne a ensuite été alimentée avec des solutions chargées d'un ou deux colorants selon le cas de concentration connue, en mode descendant. Les solutions ont été préparées sans ajustement de pH. Un débit de 2 mL/min a été ajusté à l'aide d'un régulateur de débit. L'analyse de la concentration résiduelle de colorant à la sortie de la colonne se fait en continu grâce à l'analyse spectrophotométrie UV-visible en prélevant les échantillons d'effluent à des intervalles de temps requis. Par conséquent, toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

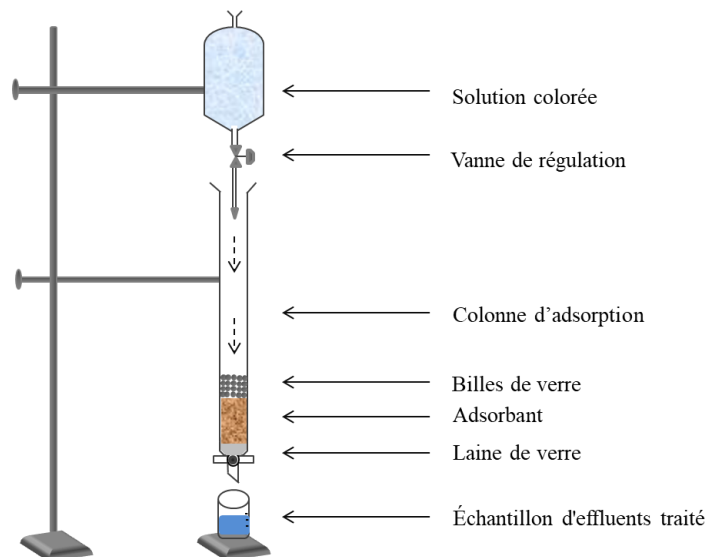


Figure II- 11 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode continu

Le temps de percée (t_b) est le temps nécessaire pour que la concentration dans le flux d'effluents atteigne 5 % de la concentration de l'alimentation (Patel 2019). Dans la présente

étude, le t_b a été déterminé lorsque la concentration de colorant dans le flux d'effluent atteignait 10 % de la concentration de départ. Le temps d'épuisement (t_e) a été mesuré comme le moment où la concentration de colorant dans le flux d'effluent atteint 90 % de la concentration initiale (Wu et al. 2012).

La capacité d'absorption maximale (expérimentale), q_m (mg/g), définie comme le rapport entre la masse de colorant adsorbé (q_a) et la masse d'adsorbant dans la colonne (W) a été estimée à l'aide de l'équation donnée ci-dessous :

$$q_m = \frac{q_a}{W} \quad (\text{Eq. II- 8})$$

III.2.2 Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant sur les courbes de percée a été étudié en utilisant des lits fixes de volumes variables, ayant des doses d'adsorbant de 0,3, 0,5 et 0,7 g. La solution de flux avait une concentration initiale en colorant de 50 mg/L a été laissée s'écouler à travers les particules d'adsorbant à un débit fixe de 2 mL/min. Les échantillons récupérés à la sortie de la colonne ont été analysés à l'aide de la spectrophotométrie à des longueurs d'onde d'absorbance maximale

III.2.3 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale de colorant sur les courbes de percée a été étudié en utilisant des solutions de flux de concentrations initiales de colorant de 10, 50 et 100 mg/L. L'étude a été réalisée à l'aide de lits fixes avec une dose de 0,3 g d'adsorbant et d'un débit de 2 ml/min. Une analyse spectrophotométrique a été faite pour analyser la concentration sortant de la colonne à des intervalles de temps différents.

IV. Analyse des colorants par Spectrophotométrie Ultra-Violet – Visible (UV-Visible)

La spectroscopie UV-visible est la technique la plus couramment appliquée à la mesure quantitative des colorants en solution. La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Visible) est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique dans la région UV-visible (200 - 800 nm). Le rayonnement dans ces longueurs d'onde est d'une énergie relativement élevée et

est suffisant pour induire des transitions électroniques dans des molécules ou des atomes (Dyamenahalli et al. 2015).

La lumière de longueur d'onde et d'intensité connues est dirigée vers l'échantillon et son intensité finale, après son passage, est mesurée par un détecteur. En comparant le rayonnement incident (I_0) et le rayonnement transmis (I), la quantité de lumière absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde particulière peut être facilement calculée. Grâce à la loi de Beer-Lambert, cette absorption peut être utilisée pour mesurer les concentrations de solutés connus (Wang and Chu 2013):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq. II- 9})$$

où A est l'absorbance mesurée, I_0 est l'intensité de la lumière incidente à une longueur d'onde donnée, I est l'intensité transmise, l est la longueur du trajet traversée par la lumière, C est la concentration de l'espèce absorbante et ϵ est une constante connue sous le nom d'absorptivité molaire ou coefficient d'extinction pour chaque espèce et longueur d'onde.

Selon cette relation, la concentration de l'analyte peut être calculée lorsque ϵ est connu, l est fixé et I_0 et I sont mesurés. Lorsqu'une courbe d'étalonnage de l'analyte est établie, la concentration de l'analyte peut être déterminée plus précisément.

Selon cette étude, les concentrations des colorants dans les solutions aqueuses ont été analysées par la mesure de l'absorbance des solutions dans la gamme de 200 nm à 800 nm, en utilisant le spectrophotomètre de marque UV 6300PC- VWR.



Figure II- 12 : Spectrophotomètre UV– Visible (UV 6300PC-VWR)

Conclusion

L'objectif du chapitre II était de faire une description du matériel et des méthodes utilisées au cours de cette thèse. Les résultats acquis prouvent que les adsorbants ont été préparés par des techniques assez simples qui rendent possible de prévoir les produits finis à un faible coût.

Ensuite, nous consacrerons le dernier chapitre à la présentation des résultats que nous avons obtenus. La première partie présentera les résultats relatifs à la caractérisation des adsorbants, et la deuxième présentera les résultats d'adsorption des colorants.

Chapitre III :

Caractérisations physico-chimiques des adsorbants naturels

Ce chapitre a pour but d'étudier les propriétés physico-chimiques de la surface des adsorbants qui ont été caractérisées par plusieurs techniques, telles que les isothermes d'adsorption de N₂ afin de déterminer la surface spécifique et le volume des pores, les analyses par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), le pH à point de charge nulle (pH_{pzc}) et la méthode de neutralisation acide-base.

I. Caractérisations physico-chimiques des adsorbants

I.1 Surface spécifique BET et volume des pores

La caractérisation texturale de l'argile naturelle et de cupressus sempervirens (surfaces spécifiques et les volumes des pores) a été réalisée par volumétrie d'adsorption et désorption d'azote à 77 K. Les solides ont été dégazés avant l'analyse à 383,15 K pendant 10 h sous vide à $< 10^{-2}$ Pa, afin d'éliminer toutes les molécules d'eau physiquement adsorbées et les impuretés organiques.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les deux adsorbants (argile naturelle et cupressus sempervirens) ont été représentées sur la figure III-1 (a et b). D'après cette figure, l'isotherme de l'argile est de type IV et le cupressus sempervirens présente une isotherme de type II selon la classification de l'IUPAC avec des boucles d'hystérésis apparentes.

L'argile est fondamentalement composée d'une structure mésoporeuse formée entre les structures argileuses élémentaires qui sont appelées des tactoïdes dont le diamètre moyen est d'environ 3,8 nm. La surface spécifique de l'argile est de 28 m²/g, avec un volume total de pores (V_p) estimé à $P/P_0 = 0,99$ en convertissant la quantité adsorbée d'azote adsorbé en volume de liquide qui vaut 0,033 cm³/g. Le diamètre moyen de pore (D_p) a été calculé sur la base du modèle de pore cylindrique $D_p = 4 V_p / S_{BET}$. En plus, le diamètre moyen de pores $D_{p,BJH}$ a été déterminé par la méthode de BJH en utilisant les données d'adsorption. Pour le cupressus sempervirens les résultats indiquent qu'il est principalement un matériau mésoporeux avec une surface spécifique de 27,2 m²/g et un volume total de pores de 0,028 cm³/g.

Les valeurs de distributions de diamètres poreux des échantillons de l'argile de Fès et de le cupressus sempervirens sont respectivement de l'ordre de 3,5 nm sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption (branche de désorption) d'azotes calculées par la méthode BJH (Barrett Johner et Halenda). Les courbes résultantes ($V_p = f(r)$; $dV/dr = f(r)$), V étant le volume adsorbé, V_p étant le volume des pores cumulés et r le rayon des pores) sont reportées sur les figures III.1 (a et b). Il est montré qu'une distribution étroite de la taille des pores comprise entre 3 et 4 nm pour tous les deux échantillons, avec un maximum de distribution observé vers 35 Å. Ceci indique d'une part, la présence de mésopores pour les deux échantillons.

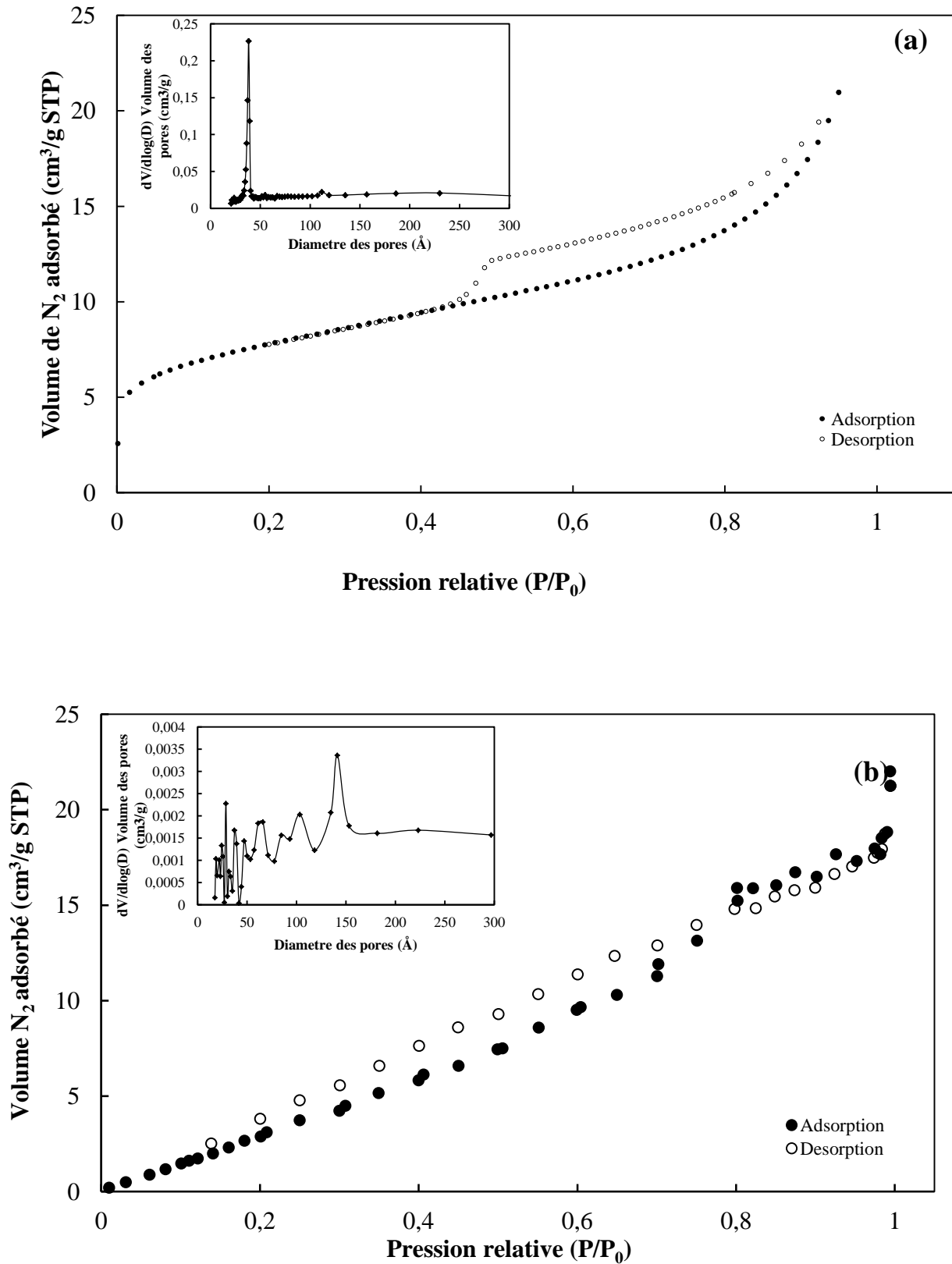


Figure III- 1 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à $-196^\circ C$ de (a) argile naturelle et (b) cupressus sempervirens

I.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les structures cristallines des adsorbants bruts (argile naturelle (ANF) et cupressus sempervirens (CS)). Les échantillons ont été broyés à moins de 2 μm , puis caractérisés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Philips (Philips Japan, Ltd, Japan) de type rayX'Pert PRO.

La figure III-2 (a et b) montre les diffractogrammes de rayons X d'argile (ANF) et du cupressus sempervirens (CS), respectivement. La structure cristalline d'argile ANF identifiée par des mesures DRX a montré que l'argile est composée principalement de smectite (S), de kaolinite (K) et d'illite (I). Ces minéraux sont caractérisés par leurs réflexions basales (0 0 1). La principale impureté de l'argile brute est le quartz, comme l'indique la forte réflexion basale (101) (Bel Hadjtaief et al. 2013; Bencheqroun et al. 2018).

Le diffractogramme de cupressus sempervirens (CS) illustre la présence d'un certain nombre de pics ayant des positions angulaires d'environ 15° et 23°. Le pic à $2\theta = 15^\circ$ qui correspond à la diffraction du plan (1 1 0) est attribué à la présence et d'hémicellulose, qui contribuent à la nature amorphe du cupressus sempervirens (CS), et pour le pic d'intensité maximale à $2\theta = 23^\circ$ correspond à la diffraction du plan (0 0 2) caractéristique de la biomasse lignocellulosique.

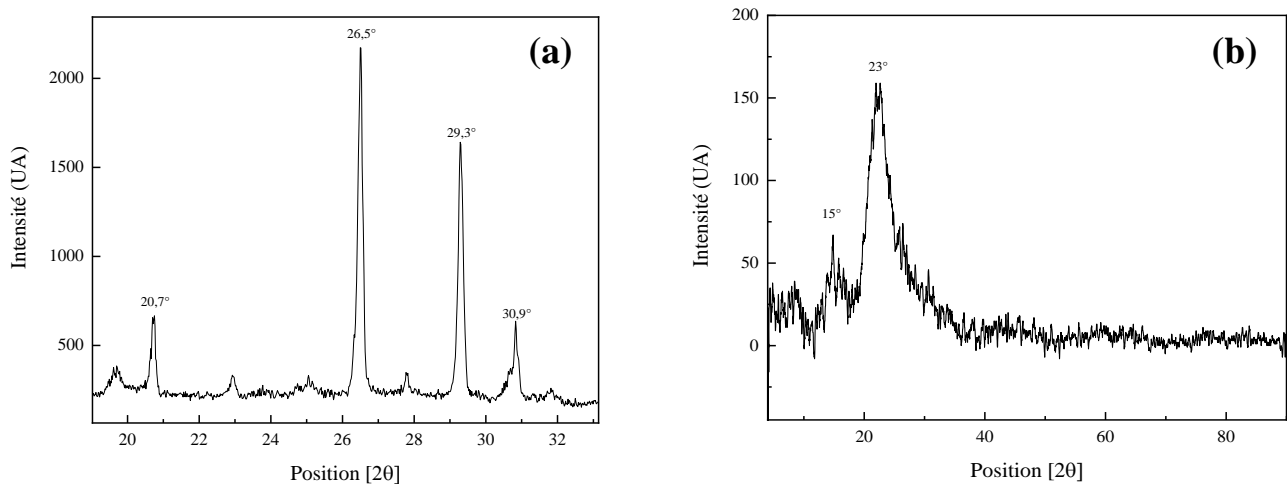


Figure III- 2 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) (a) argile naturelle (ANF), (b) cupressus sempervirens (CS)

I.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF

La figure III-3 illustre les spectres IR-TF de l'argile ANF. Cette figure montre une bande d'absorption distincte entre 3700 et 3400 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'allongement des groupements hydroxyles de surface (-OH) liés aux sites octaédriques et tétraédriques de couches d'argile ANF (Maréchal and Chanzy 2000). Les bandes observées de 3411 à 1656 cm^{-1} sont associées aux vibrations des liaisons H-O-H vibrations des molécules d'eau libres. Il convient de noter que les bandes d'élongation proches de 1433 et 898 cm^{-1} peuvent être due à l'existence de calcite en accord avec les résultats obtenus par l'analyse DRX (Hajji et al. 2015). L'argile ANF enregistre des bandes spectrales comprises entre 1200 et 650 cm^{-1} attribuée aux vibrations des Si-O-Si (Bel Hadjltaief et al. 2013), Al-OH et les groupes Si-O-Al situés à la surface de la couche des minéraux argileux. Absorption maximale du silicate a été observée à 1000 cm^{-1} alors que des bandes à 528 cm^{-1} pourraient être attribuées à Al-O-Si et Si-O-Si en flexion vibrations (Martínez et al. 2007).

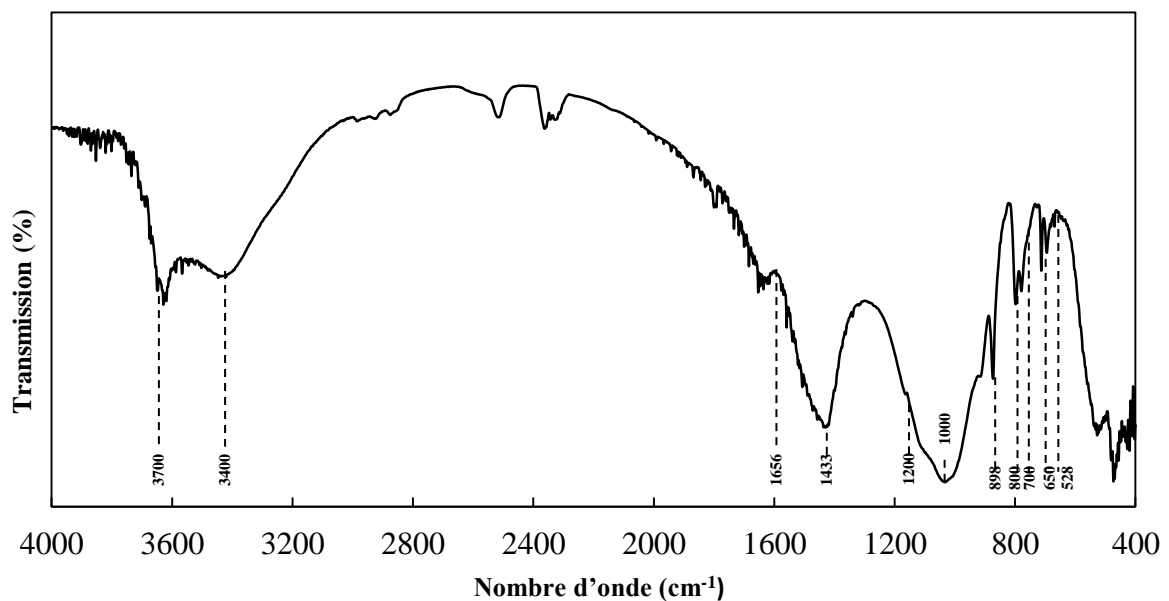


Figure III- 3 : Spectres IR-TF de l'argile naturelle

La figure III-4 montre les vibrations infrarouges des groupes de surface fonctionnels de la CS brute et sur l'adsorption des molécules de colorant identifiées par les analyses IR-TF. Dans les spectres IR-TF, des bandes larges et superposées entre 3200 et 3500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement typiques des groupes O-H (Mas Haris and Sathasivam 2009; Belala et al. 2011). Les bandes à 2970 et 2893 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement C-H, ce qui suggère la présence de groupes alcane/alcène à la surface du CS (Danish et al. 2014). La

bande à 1740 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement C=O des cétones ou des aldéhydes, des lactones ou des groupements carboxyliques présents dans les hémicelluloses et la lignine. Les bandes situées entre 2000 et 2200 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de cisaillement et de balancement de l'eau. La bande à 2374 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement C-O. La bande à 1635 cm^{-1} dans le cupressus sempervirens (CS) correspond aux vibrations de flexion des groupes O-H et est déplacée à 1606 et 1590 cm^{-1} . Les bandes entre 1000 et 1500 cm^{-1} sur le spectre de la CS sont dues aux élongations de la liaison C-OH et aux vibrations des groupements -OH, indiquant l'existence d'un grand nombre de groupes hydroxyles (-OH) et groupes carboxyliques (-COOH) (Borah et al. 2015). La présence de groupes d'acides carboxyliques dans le CS est due à la présence de cellulose ou de lignine. La bande à 1452 cm^{-1} confirme la présence de liaisons C=C des alcènes et des cycles aromatiques. Les bandes à 1286 et 1411 cm^{-1} sont attribuées à la vibration C-O. Une forte bande située à 1037 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons =C-O-C vibrations. Les bandes à 893 et 838 cm^{-1} pourraient être dues au mode de déformation hors plan des bioligands contenant de l'azote (Gupta and Balomajumder 2015). Les groupes de surface fonctionnels tels qu'O-H, C=O et C-O pourraient être des sites actifs potentiels pour l'adsorption des molécules des colorants.

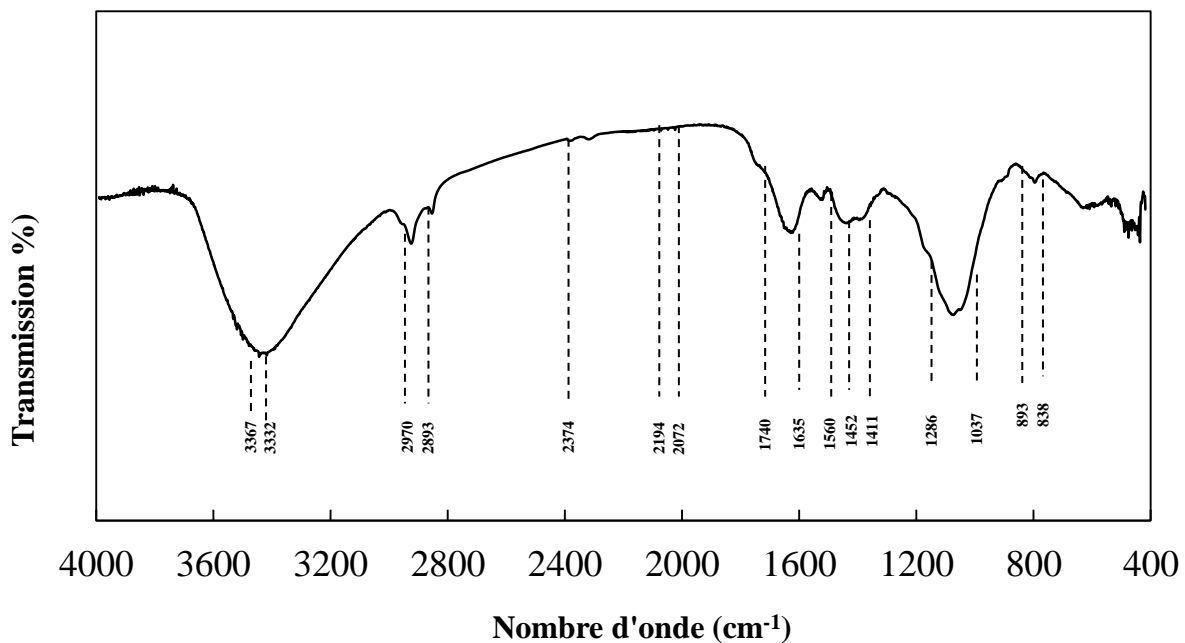


Figure III- 4 : Spectres IR-TF de cupressus sempervirens CS

I.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons cherché à compléter les résultats précédents par des analyses morphologiques de l'ANF et CS par microscopie électronique à balayage. Les micrographes (MEB) sont présentés dans la figure III-5.

L'analyse des micrographies de l'argile naturelle (figure III-5 (a et b)) révèle que l'argile est composée de particules hétérogènes et d'agrégats de particules, de dimensions variables et que la structure de l'ANF est poreuse, conférant à celle-ci d'importantes propriétés adsorbantes vis-à-vis des molécules organiques.

Les images MEB de la cupressus sempervirens sont présentées dans la figure III-5 (c et d). Il peut également observer les formes irrégulières et les différentes tailles des particules de CS. Une morphologie de surface bien développée est clairement visible avec l'existence d'une structure poreuse hétérogène.

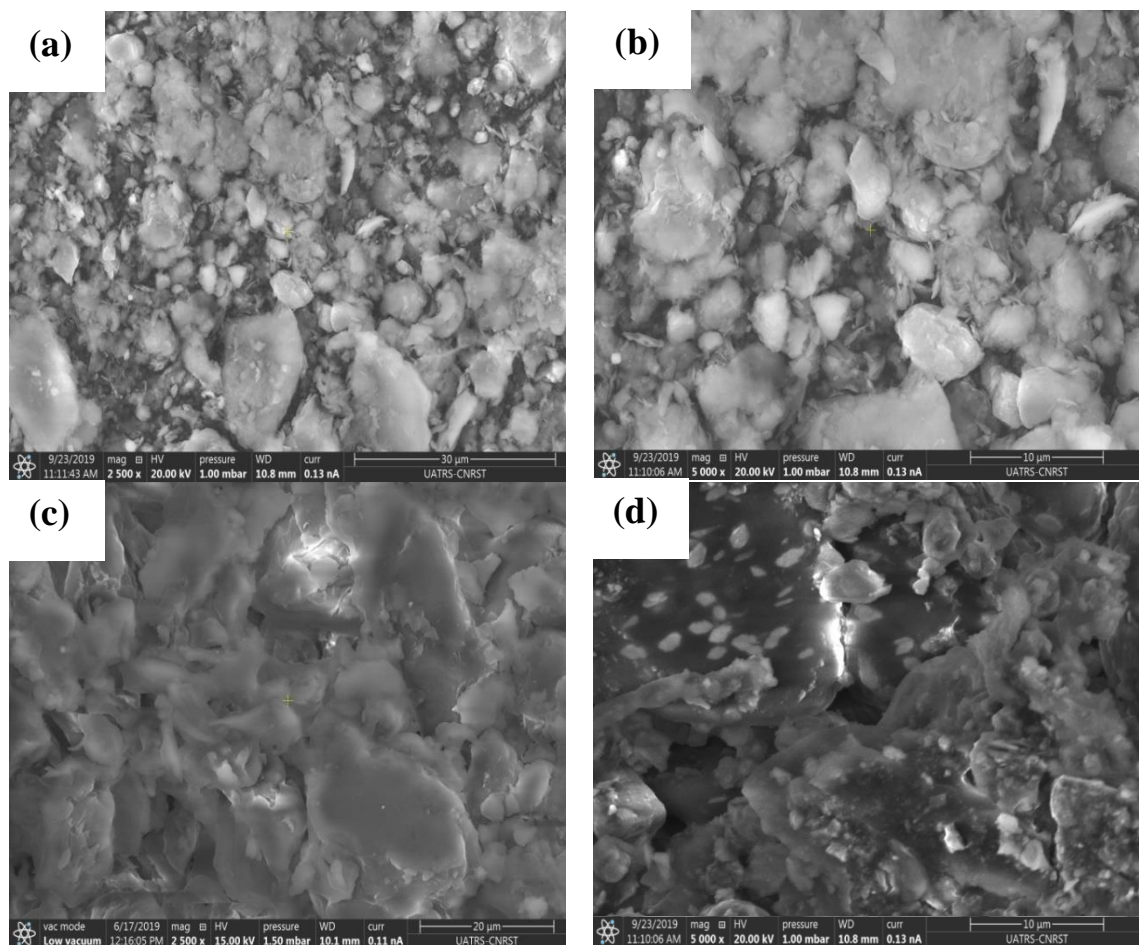


Figure III- 5 : Images MEB des particules d'argile ANF (a) ($\times 2500$) et (b) ($\times 5\ 000$), de cupressus sempervirens CS (c) ($\times 2500$) et (d) ($\times 5\ 000$)

I.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

La teneur en éléments présents dans les échantillons étudiés a été analysée par la technique EDX et les résultats pour chaque élément trouvé sont donnés dans le tableau III-1. L'analyse EDX a donné le pourcentage en nombre d'atomes (% atomique) de chacun des éléments identifiés. L'analyse d'argile naturelle ANF montre une teneur importante d'oxygène (61,56 % atomique), de silicium, de carbone (12,75 et 13,62 % atomique, respectivement). De faibles quantités d'aluminium, de calcium et de fer sont également détectées ainsi que de sodium, de magnésium, de potassium et de molybdène.

Les résultats d'analyse EDX du cupressus sempervirens ont montré des quantités importantes en carbone (49,85%) et en oxygène (39,90 %) qui sont caractéristiques des biomasses. Aussi on note la présence de teneur d'azote (9,28 %) et des faibles quantités de calcium (0,44 %) de silicium (0,22 %), de potassium (0,15 %) et de magnésium (0,14 %).

Tableau III- 1 : Pourcentage élémentaire d'argile naturelle ANF et de cupressus sempervirens CS

Élément	Argile naturelle ANF (% atomique)	Cupressus sempervirens CS (% atomique)
C	13,62	49,85
N	-	9,28
O	61,56	39,90
Na	0,45	-
Mg	1,18	0,14
Al	4,53	-
Si	12,75	0,22
K	0,65	0,15
Ca	3,78	0,44
Fe	1,16	-
Mo	0,32	-

I.6 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charges nulles pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Dans cette étude, l'objectif de la détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) est de connaître le caractère acide ou basique de la surface de l'argile naturelle ANF et de cupressus sempervirens CS, et de savoir en fonction du pH de la solution la charge nette à présenter en solution.

La figure III-6 montre la variation du pH initial par rapport au pH final. Les valeurs pH_{pzc} pour l'argile naturelle et le cupressus sempervirens sont 9,0 et 6,0, respectivement. On peut

constater que lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), la surface des adsorbants est chargée négativement et inversement lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), les sites chargés positivement dominant à la surface de ANF et de CS.

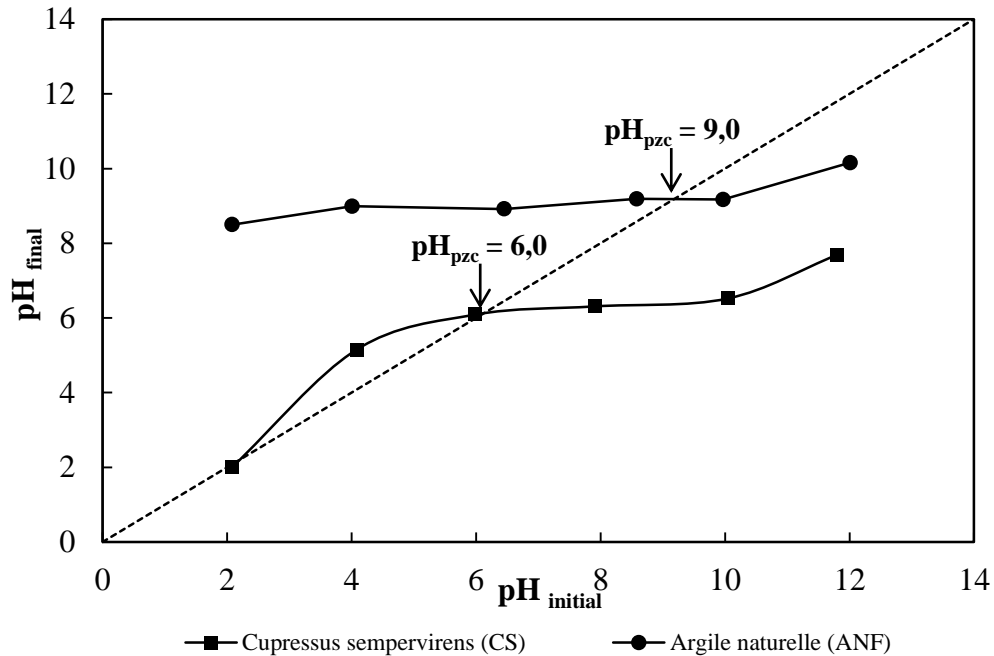


Figure III- 6 : Variation du pH final par rapport au pH initial pour la détermination du pH_{pzc} d'argile naturelle ANF et de cupressus sempervirens CS

I.7 Détermination des fonctions acido-basiques de surface

Selon la méthode proposée par Boehm, où le titrage des sites acides avec des bases de différentes forces est utilisé, le nombre de groupes carboxyliques, lactoniques et phénoliques peut être identifié. Les valeurs de pH_{pzc} , estimées respectivement à 9,0 et 6,0 pour l'argile naturelle et le cupressus sempervirens, indiquent que les fonctions basiques ($2,667 \text{ m}_{\text{eq}}/\text{L}$) sont quantitativement supérieures aux fonctions acides ($0,320 \text{ m}_{\text{eq}}/\text{L}$) pour l'argile, inversement au cupressus sempervirens les fonctions acides sont les plus dominantes à la surface ($1,52 \text{ m}_{\text{eq}}/\text{L}$). Cette observation a été confirmée par les résultats du titrage de Boehm, comme le montre le tableau III-2.

Tableau III- 2 : Groupes fonctionnels d'argile naturelle et de cupressus sempervirens déterminés par la méthode de Boehm

Groupes fonctionnels	Argile naturelle (m _{eq} /L)	Cupressus sempervirens (m _{eq} /L)
Acide	0,320	1,52
Basique	2,667	0,87
Groupes total	2,987	1,42

II. Méthodes analytiques

II.1 Détermination de longueur d'onde des colorants simples

Les longueurs d'onde maximales de BM, RC, BB3 et OM dans tous les échantillons ont été déterminées en utilisant la spectrophotométrie UV-Visible (UV 6300PC- VWR). Les spectres d'absorption des solutions de BM et de BB3 de différentes concentrations ont été enregistrés entre 550 et 700 nm, avec des absorptions maximales respectives à 665 et 654 nm. Pour les solutions de RC les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 400 et 600 nm, avec une absorption maximale à 497 nm, et pour l'OM l'absorption maximale a été enregistrée à 466 nm, comme le montre la figure III-7.

L'absorption des colorants à différents concentration à la longueur d'onde maximale a été mesurée et la courbe d'étalonnage pour chaque colorant a été établie avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 \sim 1$).

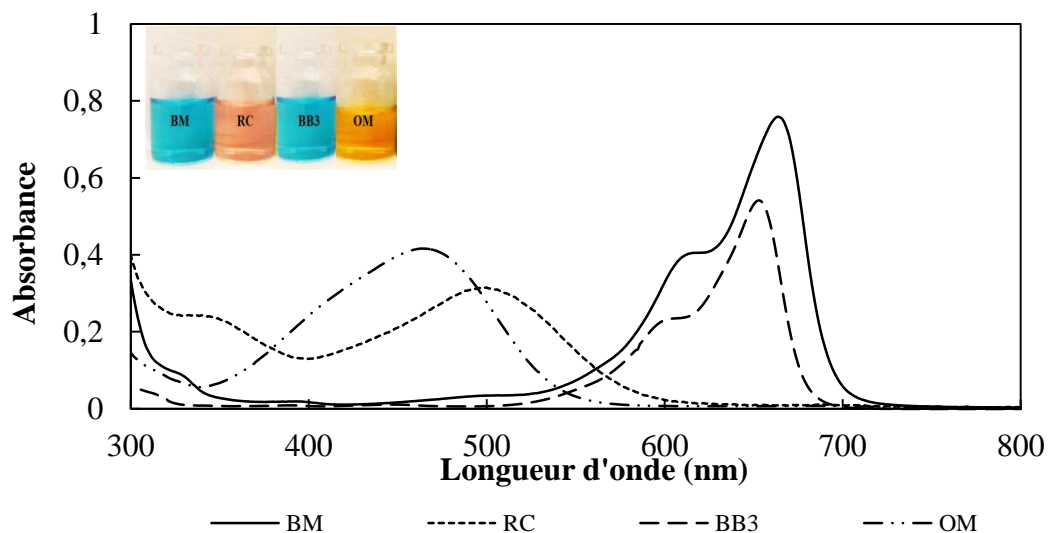


Figure III- 7 : Spectres UV-Visible de BM, RC, BB3 et OM dans le system d'adsorption simple à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible

II.2 Détermination de longueur d'onde des colorants binaire

Dans les systèmes binaire (BM-RC, BM-OM), les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés dans les mêmes ranges que les colorants dans le système simple (figure III-8). Les longueurs d'onde maximale pour chaque colorant ont été de 665 nm pour BM, 497 nm pour le RC et 466 nm pour OM.

Les courbes d'étalonnage et les coefficients de corrélation ont été établis à l'aide des longueurs d'onde maximales afin de déterminer les concentrations résiduelles des colorants dans les solutions traitées.

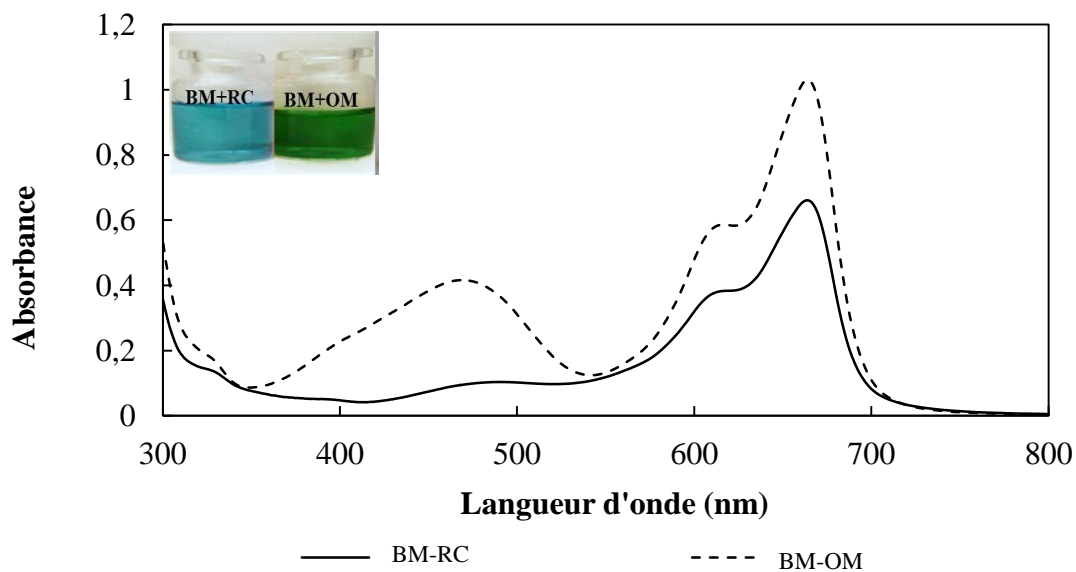


Figure III- 8 : Spectres UV-Visible de BM-RC, BM-OM dans le système d'adsorption binaire

Chapitre IV : Élimination des colorants par adsorption batch

Ce chapitre vise à évaluer la faisabilité technique de l'application des bioadsorbants naturels alternatifs à faible coût (l'argile naturelle (ANF) et le cupressus sempervirens (CS)) pour éliminer les colorants des eaux contaminées. Les colorants (bleu de méthylène (BM), rouge Congo (RC), bleu basique 3 (BB3) et orange de méthyle (OM)) sont utilisés pour représenter les composés basiques et acides présents dans les eaux usées des industries textiles.

Dans ce contexte, notre étude a été focalisée sur :

- Les expériences d'adsorption dans un système monocomposant utilisant les matériaux naturels marocains de la région de Fès comme des adsorbants ont été réalisées pour déterminer l'effet de différents paramètres d'adsorption tels que le pH, la concentration initiale de chaque colorant, le temps de contact, la dose de chaque adsorbant et la température. La cinétique d'adsorption des colorants (bleu de méthylène (BM), rouge Congo (RC), bleu basique 3 (BB3) et orange de méthyle (OM)) a été évaluée par des modèles cinétiques de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre. L'équilibre d'adsorption a été modélisé à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth.
- Les études d'adsorption par lots en utilisant des systèmes multicomposants des colorants en mélanges binaires. En outre, les interactions de BM, RC et OM avec les sites actifs de la surface du cupressus sempervirens (CS).

I. Adsorption des colorants par l'argile naturelle

Avant d'entreprendre les différentes expériences d'adsorption, en mode batch, des colorants cationiques (BM et BB3) et anioniques (RC et OM) sur l'argile naturelle (ANF), plusieurs tests préliminaires ont été réalisés dont l'objectif est d'optimiser les différents paramètres intervenant dans le processus d'adsorption, afin d'obtenir les meilleures capacités d'adsorption de cet adsorbant vis-à-vis des polluants organiques étudiés.

I.1. Adsorption monoconstituant sur ANF

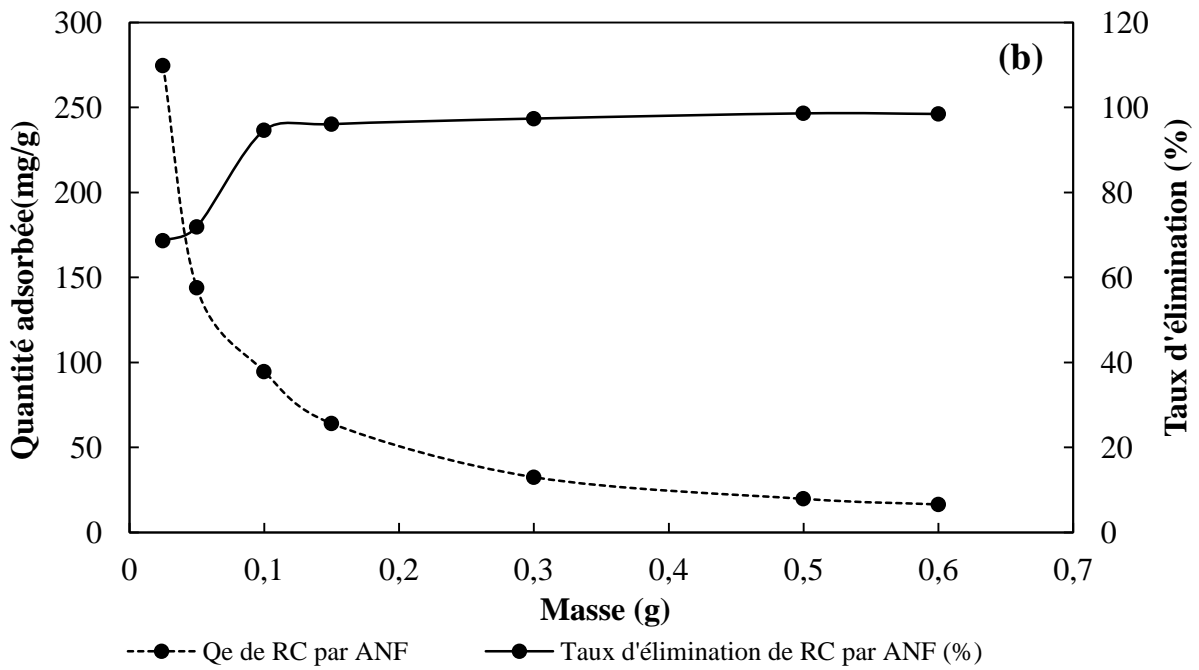
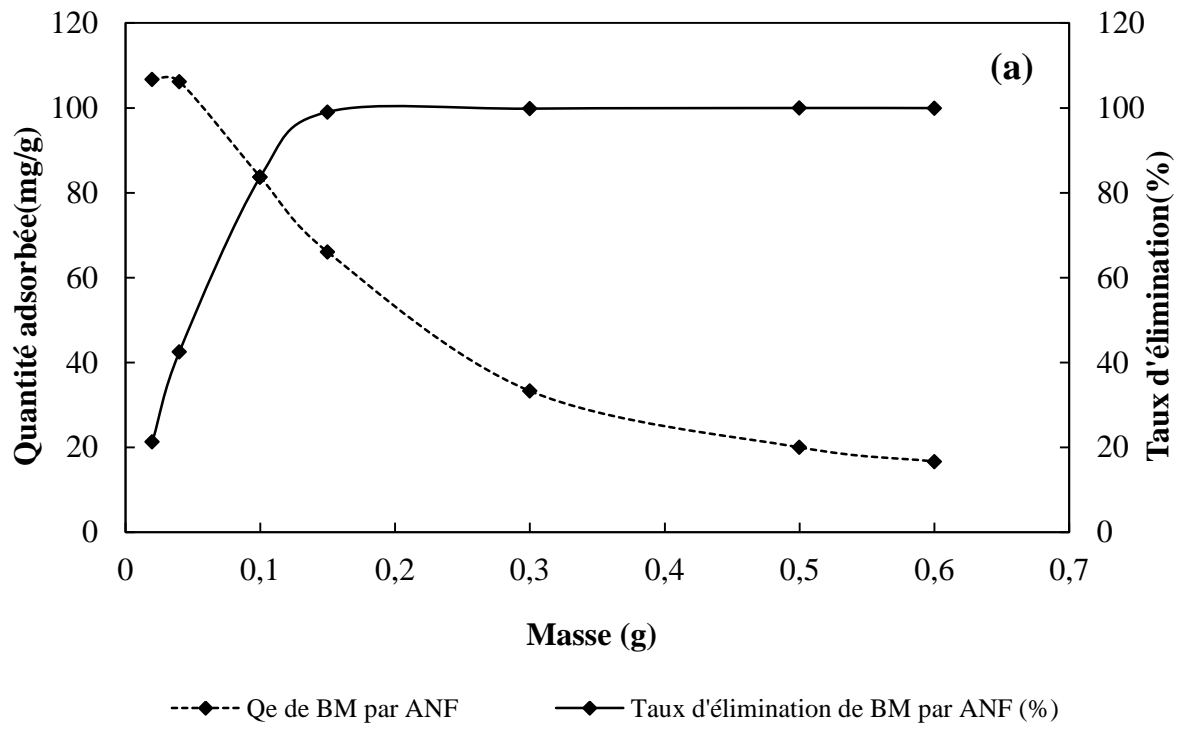
I.1.1 Effet de la masse d'adsorbant

La figure IV-1 montre l'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de l'argile ANF vis-à-vis la variation des quantités adsorbées et l'efficacité d'élimination des colorants BM, RC, BB3 et OM. Des expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant dans la zone : 0,025 à 0,6 g de ANF à température ambiante en utilisant un volume total de 20 mL de solution de BM, RC, BB3 et OM tout en conservant la concentration du colorant constante en solution à 300 mg/L sans ajustement du pH, pendant un temps de contact de 24h.

Il peut être observé que globalement quel que soit le colorant étudié, l'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et se stabilise à partir

d'une certaine masse d'adsorbant. On peut ainsi déduire de la figure IV-1 (a) que l'efficacité d'élimination de BM passe de 21 % à 99,95 % lorsque la masse d'adsorbant varie de 0,025 à 0,15 g ; ce qui correspond à la dose optimale d'élimination de 7,5 g_{ANF}/L. Dans le cas du colorant RC (figure IV-1 (b)), l'efficacité est augmentée de 68 à 98 % avec l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,025 à 0,1 g correspondant à une dose optimale de ANF pour atteindre l'équilibre équivalente à 5 g/L. Des évolutions analogues sont également observées pour les colorants BB3 et OM (figures IV-1 (c) et (d)), avec une augmentation remarquable de l'efficacité d'élimination de BB3 et OM qui varie respectivement de 80 % à 99 % et de 27 % à 78 % en fonction de la masse d'argile ANF, ce qui révèle une dose optimale d'adsorbant pour atteindre l'équilibre de 5 g/L pour les deux colorants. Ce comportement peut être dû à une augmentation de la surface de l'adsorbant et la grande disponibilité des sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant dans la solution jusqu'aux masses optimales pour lesquelles le nombre de sites devient stable (Gupta et al. 2005; Tsai et al. 2007). Ce comportement peut s'expliquer par deux faits :

- Lorsque la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les molécules des colorants peuvent facilement accéder aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant augmente le nombre de sites d'adsorption, mais les molécules de colorants ont plus de difficultés à approcher les sites actifs d'adsorption en raison de leur encombrement ;
- L'utilisation d'une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations des particules d'argile, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion des colorants de la solution vers les pores de l'argile ANF et par conséquent la diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.



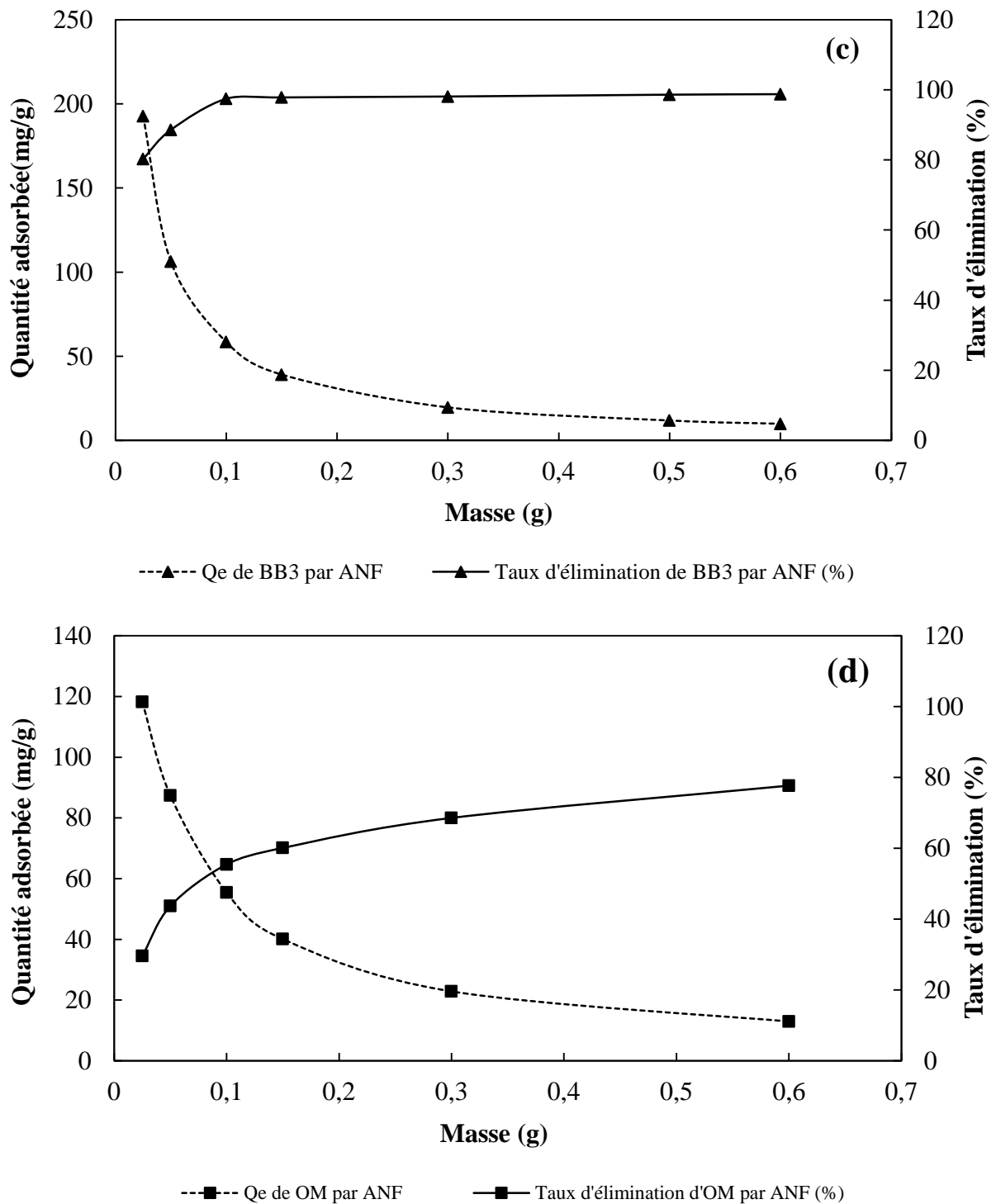


Figure IV- 1 : Effet de la dose de l'argile ANF (0- 0,6g) sur la capacité d'adsorption des colorants (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 300 \text{ mg/L}$, temps de contact = 24 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$

I.1.2 Effet du pH de la solution

L'effet de la variation du pH de la solution (2-12) sur l'adsorption de chaque colorant BM, RC, BB3 et OM par l'argile ANF à température ambiante et pour une concentration initiale de 300 mg/L avec des doses de ANF = 7,5 (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM) est représenté sur la figure IV-2. Le pH de la solution initiale a été ajusté par l'ajout de solutions de HCl et/ou de NaOH (0,1 N).

Les résultats montrent que l'adsorption des colorants sur l'argile ANF est clairement dépendante du pH. La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH peut être expliquée en considérant les différences de structures des colorants, ainsi que le point de charge zéro (pzc) de l'argile. Le pH_{pzc} de l'argile est 9,0.

Ainsi, à $pH < pH_{pzc} = 9,0$, la surface de l'adsorbant a une densité de charge positive élevée, sous leur forme protonée ($X-OH + H^+ \rightarrow X-OH_2^+$) avec ($X = Si$ ou Al), et dans ces conditions, l'adsorption de bleu de méthylène (BM) et de bleu basique 3 (BB3) chargés positivement serait faible qui est due à une éventuelle répulsion électrostatique entre la surface de l'ANF et le BM basique. Avec l'augmentation du pH, c'est-à-dire à $pH > pH_{pzc}$, la densité de charge négative à la surface de l'adsorbant augmente et les groupes hydroxyles de surface seront sous leur forme protonée ($X-OH + OH^- \rightarrow XO^- + H_2O$), ce qui entraîne une amélioration de l'élimination du bleu de méthylène (BM) et de bleu basique 3 (BB3), comme le montre figure IV-2. Les quantités de BM et de BB3 adsorbées sur l'argile ANF ont augmenté de 41 à 55 mg/g pour BM et de 80 à 98 mg/g pour BB3 lorsque le pH de la solution est passé de 2 à 12 (Özcan et al. 2007). Dans le cas des molécules de rouge Congo (RC) et d'orange de méthyl (OM), l'adsorption diminue à un $pH > 4,0$ en raison de la présence des groupes acide dans les colorants qui se dissocient avec l'augmentation du pH, ce qui donne lieu à une charge négative sur la molécule de colorant. Les quantités adsorbées par l'argile ont diminué de 59 à 51 mg/g pour RC et de 51 à 7 mg/g pour OM, en augmentant le pH initial de solution, ceci pourrait être lié à une augmentation des forces d'attraction électrostatique parmi les sites chargés positivement de la surface de ANF et des molécules anioniques.

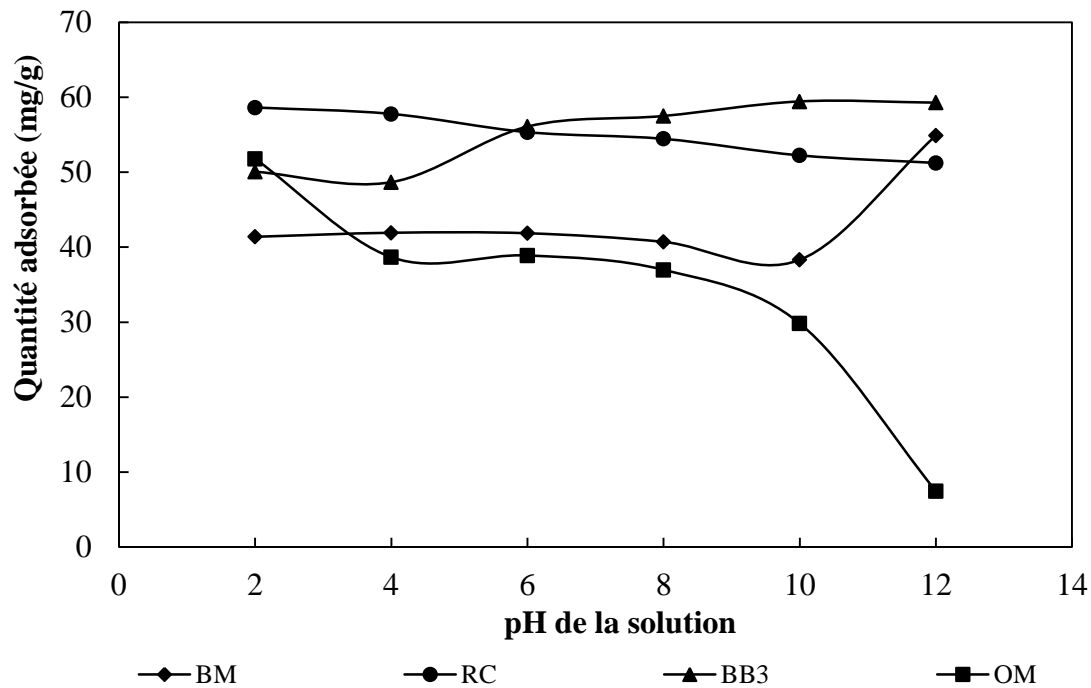


Figure IV- 2 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption d'argile ANF vis-à-vis des colorants BM, RC, BB3 et OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 24 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$

I.1.3 Cinétique d'adsorption

Les informations sur la cinétique de l'adsorption des solutés (temps de la mise en équilibre, la vitesse d'élimination des polluants, efficacité de l'adsorbant,...) sont nécessaires pour sélectionner les conditions de fonctionnement optimales pour le processus de traitement par lots à grande échelle. L'effet du temps de contact sur l'élimination des colorants BM, RC, BB3 et OM a été réalisée à différents intervalles de temps, en maintenant le volume constant ($V = 200$ mL), la concentration initiale de colorant ($C_0 = 300$ mg/L) à température ambiante et sans ajustement de pH en appliquant une dose d'argile ANF par litre de solution aqueuse de $R = 7,5$ g/L pour BM et $R = 5$ g/L pour RC, BB3 et OM.

La variation de la quantité adsorbée des quatre colorants BM, RC, BB3 et OM par l'ANF en fonction du temps de contact est illustrée sur la figure IV-3 et la figure IV-4. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse d'adsorption ainsi que l'élimination des colorants cationiques et anioniques est rapide en début de processus (environ 30 min d'adsorption), ce qui peut être dû à la présence, d'un grand nombre de sites vacants (groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH) qui sont disponibles pour l'adsorption des molécules des colorants BM, RC, BB3 et

OM. Ensuite, la vitesse du processus d'adsorption devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre un palier de saturation caractérisé par une valeur de quantité adsorbée constante à l'équilibre et que le temps d'équilibre d'adsorption des quatre colorants est de l'ordre de (~30 min).

Les capacités d'adsorption à l'équilibre d'adsorption sont 49, 57, 68 et 35 mg/g respectivement pour BM, RC, BB3 et OM. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de l'argile ANF.

La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption des colorants BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF, a été réalisée selon les modèles du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre afin de caractériser les cinétiques impliquées dans le processus d'adsorption. Les équations des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo seconde ordre ont été proposées (Sven. 1898; Ho et al. 2000). Le modèle du pseudo premier ordre est donné par l'équation IV-1 :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. IV- 1})$$

Où q_t et q_e sont respectivement la capacité d'adsorption au temps t et au temps d'équilibre, et k_1 est la constante de flux du modèle du Pseudo-Premier Ordre.

Le modèle du pseudo seconde ordre est présenté par l'équation IV-2 ci-dessous :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Eq. IV- 2})$$

Où k_2 (g/mg. min) est la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'ajustement du modèle a été évalué à partir de la méthode coefficient de détermination (R^2).

Par ailleurs, les différentes constantes de vitesse (k_i), les quantités adsorbées (q_e) et les coefficients de régression R^2 des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été déterminés. Ces valeurs sont consignées dans le tableau IV-1.

Il peut être constaté que les valeurs de R^2 , tirées de ces modèles sont faibles dans le cas du modèle pseudo-premier ordre par rapport au modèle pseudo-second ordre ($R^2 > 0,98$ dans le cas du modèle pseudo-second ordre). En plus, les quantités théoriques adsorbées à l'équilibre (q_e) données par le modèle pseudo-second ordre dans le cas des quatre colorants correspondent à celles déterminées expérimentalement à la température d'adsorption $T = 25$ °C, ce qui confirme la validité de ce modèle. A titre d'exemple, dans le cas de l'adsorption de

RC sur l'ANF à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la valeur de q_e est de $56,4\text{ mg/g}$ (Tableau IV-1), en bon accord avec la valeur expérimentale, $q_e = 57\text{ mg/g}$ (Figure IV-3). Cette comparaison est vérifiée pour tous les autres colorants étudiés. Il paraît donc clairement que c'est le modèle cinétique pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire les données cinétiques d'adsorption des différents colorants sur l'adsorbant ANF. L'application de ce modèle suggère que les interactions chimiques sont responsables de l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM par l'argile naturelle ANF (Malash and El-Khaiary 2010).

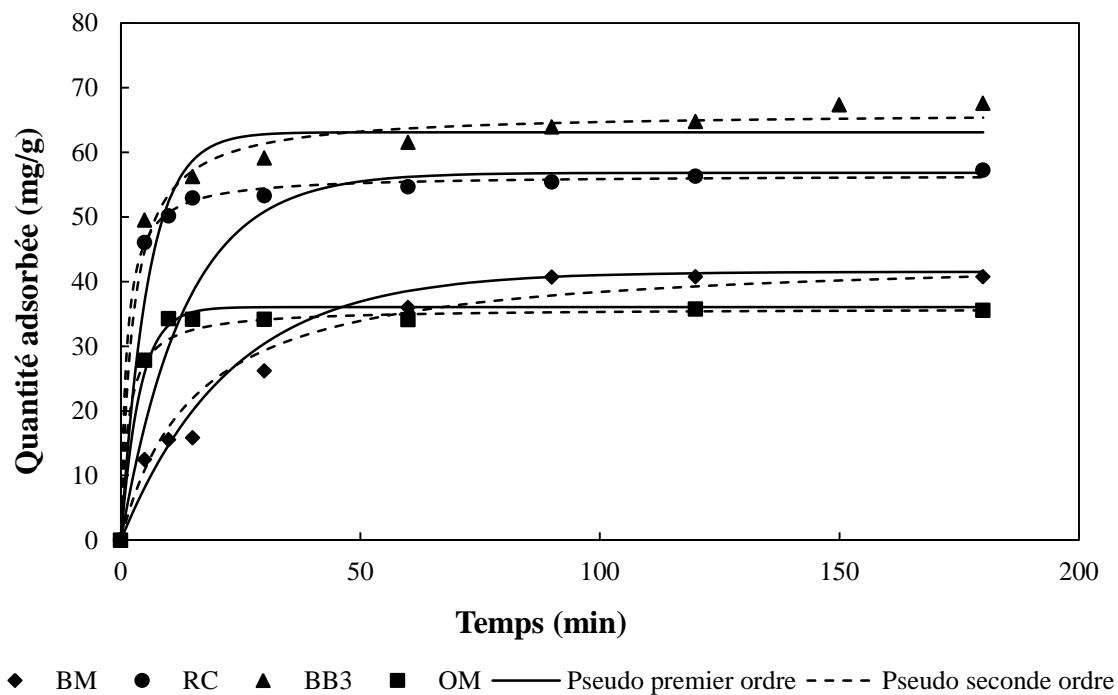
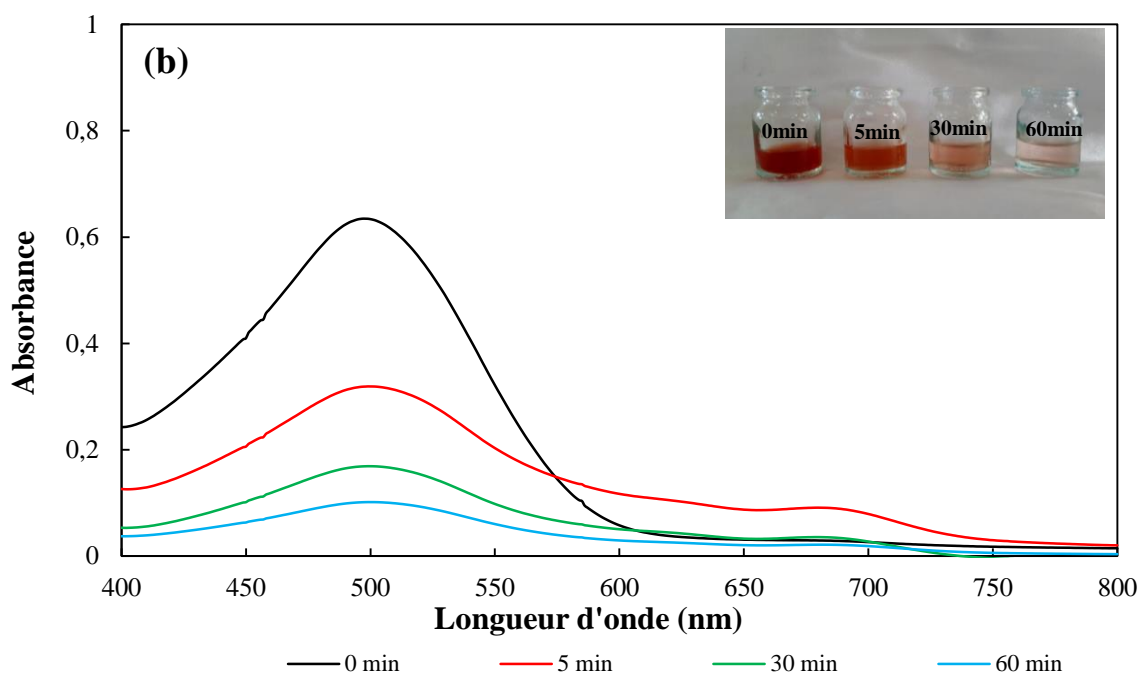
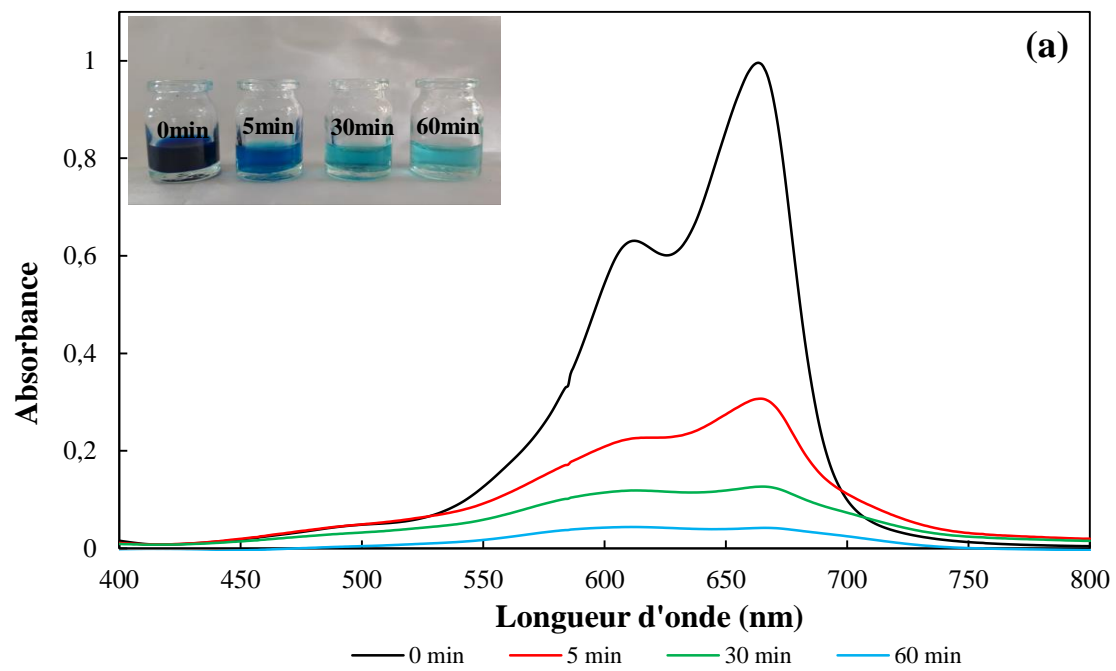


Figure IV- 3 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants. Conditions expérimentales : $C_0 = 300\text{ mg/L}$, temps de contact = 3 h, dose de ANF = $7,5\text{ g/L}$ (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^{\circ}\text{C}$



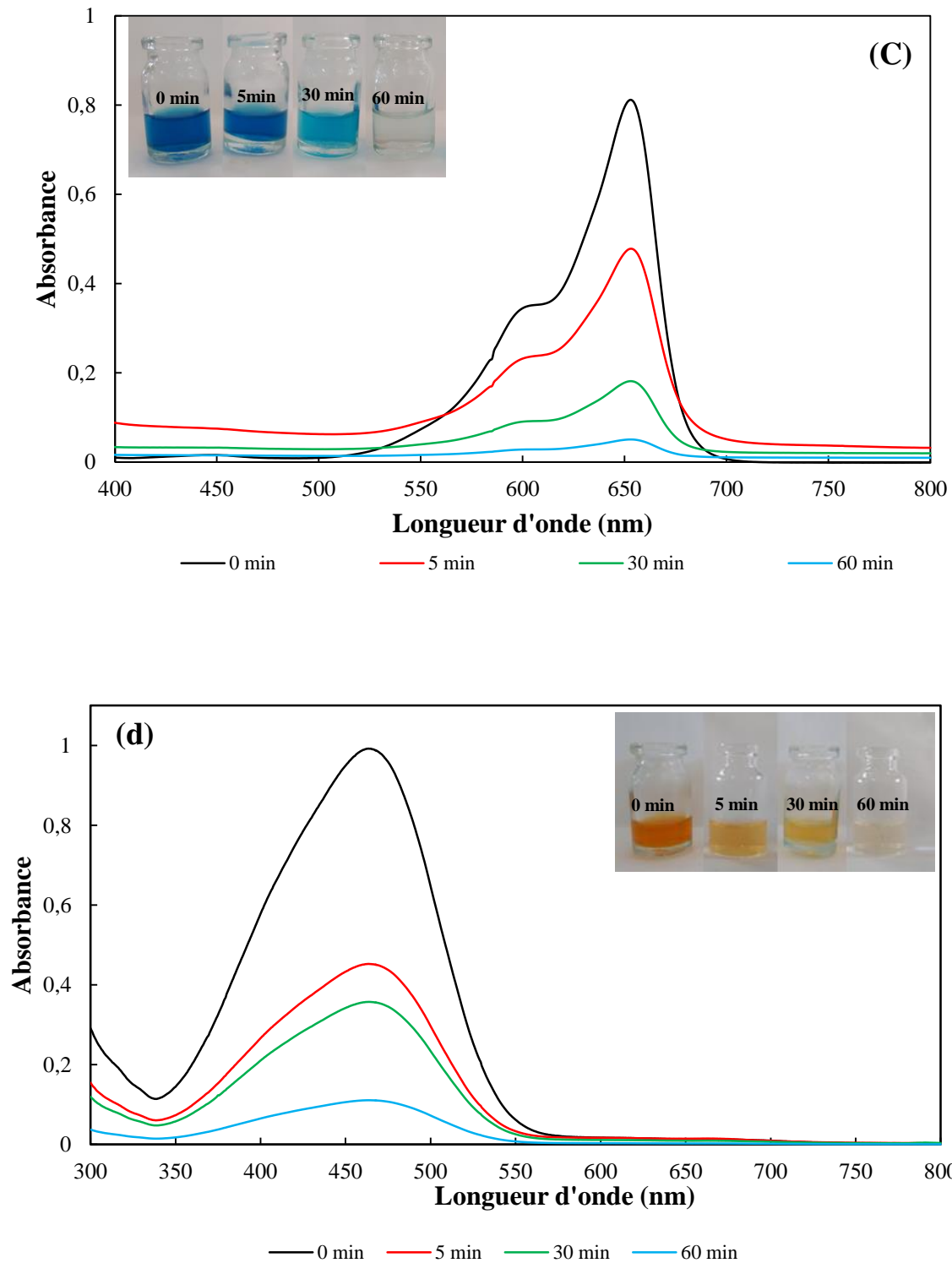


Figure IV- 4 : Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour le BM (a), de RC (b), de BB3 (c) et d'OM (d) pendant l'adsorption sur l'ANF. $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 3 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ$

Tableau IV- 1 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF

Modèle cinétique	Paramètres	BM	RC	BB3	OM
Pseudo premier ordre	q_{exp} (mg/g)	49	57	68	6,84
	q_e (mg/g)	42,24	54,73	63,1	6,58
	k_1 (min ⁻¹)	0,036	0,432	0,18	0,156
	R^2	0,96	0,99	0,94	0,95
Pseudo seconde ordre	q_{exp} (mg/g)	49	57	68	6,84
	q_e (mg/g)	42,21	56,4	66,22	6,90
	k_2 (g /mg. min)	0,0008	0,015	0,0084	0,059
	R^2	0,98	0,97	0,96	0,99

I.1.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales pour des doses en adsorbant ANF de 7,5 g/l pour BM et 5 g/l pour RC, BB3 et OM. Le temps de contact est de 3 h à 25°C et sans ajustement de pH pour chacun des deux substrats.

L'ajustement des données expérimentales à différents modèles d'isothermes d'adsorption est une étape importante pour déterminer le modèle le plus approprié qui constitue un outil pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant-adsorbant. Les isothermes d'adsorption des colorants BM, RC, BB3 et OM par l'argile ANF sont présentées dans la figure IV-5.

Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth ont été appliqués pour ajuster les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre. Les expressions mathématiques de ces modèles sont décrites par les équations (IV- 3, IV- 4, IV- 5 et IV-6) (Langmuir 1918; Haber and Weiss 1932; Chen and Yang 1994; Estrin et al. 1998):

Modèle de Langmuir :
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. IV- 3})$$

Modèle de Freundlich :
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. IV- 4})$$

Où K_L (L/mg) est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption. q_m et q_e (mg/g) sont les capacités d'adsorption maximale et d'équilibre du modèle de Langmuir, respectivement. C_e (mg/L) est la concentration d'équilibre de l'adsorbant. K_F (L/mg) est la constante de Freundlich et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité.

Modèle de Dubinin Radushkevich : $q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$ (Eq. IV- 5)

β donne l'énergie moyenne libre de sorption E (kJ/mol) au moment de son transfert de la solution en vrac à la surface du solide.

L'isotherme de Toth est une expression semi-empirique, normalement utilisée pour décrire une adsorption monocouche. Les paramètres donnés dans cette équation sont utilisés pour caractériser l'hétérogénéité de surface et les interactions des molécules adsorbées. Il s'agit d'un modèle à trois paramètres généralement écrit comme suit :

Modèle de Toth : $q_e = \frac{q'_m K_T C_e}{[K_T + C_e^t]^{1/t}}$ (Eq. IV- 6)

Où q'_m (mol/kg) est le paramètre de capacité d'adsorption maximale de la monocouche ; K_T ((mg/L)^t) est la constante isotherme de Toth, et t est une constante sans dimension, généralement inférieure à l'unité. Les paramètres K_T et t sont spécifiques aux systèmes adsorbat-adsorbant. Plus le paramètre t est éloigné de l'unité, plus le système est hétérogène. Les paramètres q_e , K_T et t dans l'équation (IV-6) peuvent être déterminés numériquement.

L'étude des isothermes d'adsorption des colorants sur l'argile naturelle ANF a été réalisée en fonction de la concentration initiale du colorant étudié. Les conditions expérimentales sont similaires à celle utilisées précédemment. La concentration du colorant étudié varie de 0 à 1000 mg/L, et les doses d'adsorbant utilisées est de 7,5 g/L pour le BM et 5 g/L pour RC, BB3 et OM.

Après un temps suffisant, $t = 3$ h d'agitation, une vitesse d'agitation de 200 tr/min et à une température $T = 25^\circ\text{C}$, les concentrations résiduelles (C_e) de chaque colorant (BM, RC, BB3 et OM) sont mesurées à partir de leurs spectres UV-vis aux longueurs d'onde correspondantes.

La figure IV-5 (a, b, c, d) représente les courbes, des quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) de chaque colorant obtenues expérimentalement, à 25°C , en fonction de leurs concentrations résiduelles à l'équilibre et les quatre modèles mathématiques abordés dans le paragraphe précédent : le modèle de Langmuir, Freundlich, le modèle de Dubinin Radushkevich et le modèle de Toth.

Les isothermes d'adsorption des BM, BB3, RC présentent une allure classique d'isotherme de la forme L alors que pour le OM est sous la forme S.

La quantité adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale des quatre colorants et la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation avec une valeur limite de la capacité. Ceci indique

que l'augmentation de ce facteur favorise la cinétique de diffusion des adsorbats à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Cette tendance est beaucoup plus marquée dans le cas de BM, BB3, RC que dans le cas du colorant OM.

La constante sans dimension du modèle d'isotherme de Langmuir (paramètre d'équilibre R_L) pour le processus d'adsorption des quatre colorants a été calculée comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{Eq. IV- 7})$$

Où K_L et C_0 sont la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg) et la concentration initiale de colorant (mg/L), respectivement.

Tableau IV- 2: La constante sans dimension du modèle d'isotherme de Langmuir

Colorant	BM	RC	BB3	OM
R_L	0,034	0,034	0,033	0,73

Toutes les valeurs calculées de R_L sont supérieures à zéro et inférieures à l'unité ($0 < R_L < 1$). Ce qui reflète une adsorption favorable du BM, du RC, du BB3 et d'OM en utilisant l'argile naturelle ANF.

Les isothermes des colorants BM, RC, BB3 et OM qui en résultent (Fig. IV-5) prouvent que l'argile ANF a une grande affinité pour les colorants cationiques BM et BB3 par rapport au colorants anionique RC et OM. Selon la figure IV-5, on remarque que l'argile ANF présente une particularité intéressante : elle est efficace pour éliminer les colorants à de faibles concentrations d'équilibre et qu'elle atteint sa capacité d'adsorption maximale aux concentrations les plus élevées. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux. La taille des pores est de l'ordre de celle des molécules du colorant, il n'y a donc pas la possibilité de former des couches supplémentaires. Dans le cas de l'ANF utilisée, ses caractéristiques physiques font état d'une argile mésoporeuse et microporeuse.

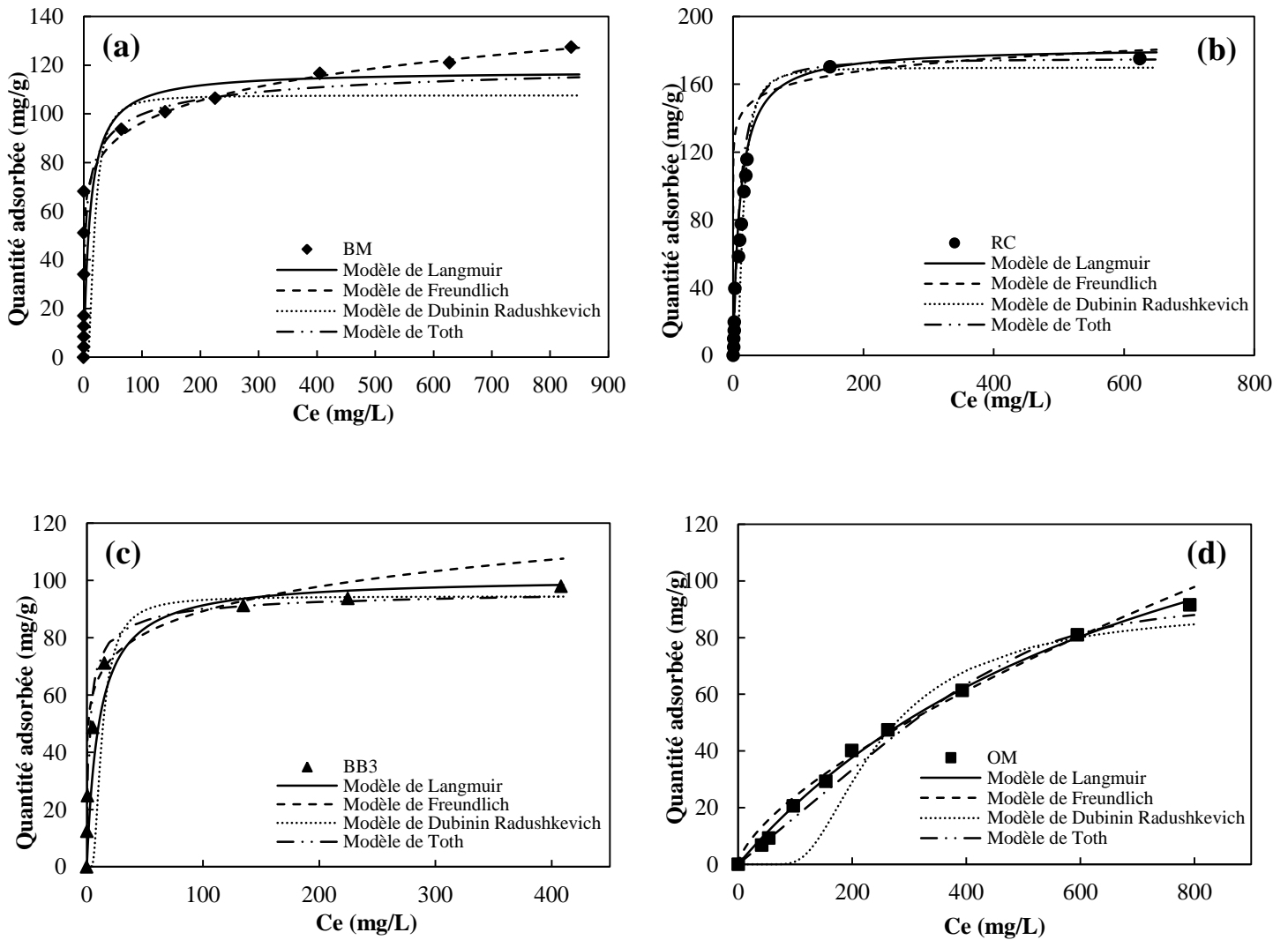


Figure IV- 5 : Isotherme d'adsorption des molécules de colorants sur l'argile naturelle ANF. Conditions expérimentales : temps de contact = 3 h, dose de ANF = 7,5 g/L (BM) et 5 g/L (RC, BB3 et OM), vitesse d'agitation = 200 tr/min et T = 25°C

Les modèles de Langmuir Freundlich, Dubinin Radushkevich et de Toth ont été utilisés pour modéliser les isothermes d'adsorption de chaque colorant (BM, RC, BB3 et OM) sur l'ANF et les différents paramètres et les coefficients de corrélation sont rassemblés dans le Tableau IV-3.

On peut voir sur la figure IV-5 que le modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement des isothermes d'adsorption des colorants ($R^2 = 0,9 - 0,99$), ce qui indique que le processus d'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF a lieu sous forme d'adsorption monocouche sur des sites indépendants de même nature.

Il peut être constaté que les courbes théoriques et les valeurs de R^2 obtenues, sont plus significatives et représentatives dans le cas du modèle de Langmuir en comparaison avec ceux des modèles de Freundlich, Dubinin Radushkevich et de Toth. Le modèle de Langmuir suppose la formation d'une monocouche moléculaire de l'adsorbat sur des sites d'adsorption homogènes énergétiquement équivalents, où la courbe de l'isotherme présente un plateau de saturation des sites, lorsque la concentration augmente. D'autre part, les capacités d'adsorption maximale des colorants BM, RC, BB3 et OM mesurées expérimentalement sont analogues à celles déterminées à partir du modèle de Langmuir qui sont de $q_m = 117, 182, 101$ et 185 mg/g respectivement pour BM, RC, BB3 et OM. Par ailleurs, ces résultats montrent aussi que les capacités d'adsorption de ces colorants cationiques et anioniques sont relativement importantes.

Les paramètres $(1/n)$ du modèle de Freundlich et t du modèle de Toth associés respectivement à ces modèles et qui expriment l'homogénéité ou l'hétérogénéité des sites d'adsorption ont été examinés. En effet, d'après les équations théoriques des deux modèles (équations IV- 4 et IV- 6), les valeurs de $(1/n)$ et de t doivent être comprises entre 0 et 1 ($0 \leq 1/n$ et $t \leq 1$). Cette condition n'est pas bien respectée pour le modèle de Toth du fait que plusieurs valeurs du paramètre t sont supérieures à 1. Cependant, pour le modèle de Freundlich, bien que la condition $0 \leq 1/n$ soit respectée pour tous les colorants, la valeur de R^2 est très élevée dans le cas du modèle de Langmuir comparé à celui de Freundlich (Tableau IV-3). Il est donc fort probable, suite à l'interprétation de ces données cinétiques, que c'est le modèle de Langmuir qui décrit au mieux les isothermes d'adsorption des différents colorants étudiés sur l'adsorbant ANF à 25°C.

Tableau IV- 3 : Paramètres de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile ANF

Modèles	Paramètres	BM	RC	BB3	OM
Langmuir	q_{exp} (mg/g)	127,41	175,2	97,96	91,6
	q_m (mg/g)	117,65	181,1	101,01	185,18
	K_L (L/mg)	0,093	0,093	0,094	0,0012
	R^2	0,90	0,99	0,99	0,98
Freundlich	K_F (mg/g) (L/ mg) ^{1/n}	53,11	90,01	48,53	1,067
	n	7,73	8	7,55	1,48
	R^2	0,89	0,96	0,93	0,97
Dubinin Radushkevich	β (mol ² /J ²)	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
	R^2	0,91	0,94	0,91	0,97
	q_{mT} (mg/g)	195	185	120	193
Toth	K_T (L/mg)	414	0,056	0,77	8,88
	t	0,19	1,12	0,59	4,36
	R^2	0,98	0,99	0,97	0,99

I.1.5 Effet de la température

Pour évaluer l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des différents colorants sur l'adsorbant ANF, nous avons mené des expériences pour établir les isothermes d'adsorption des quatre colorants en considérant le modèle de Langmuir. Ces expériences ont été conduites dans les mêmes conditions opératoires que précédemment à savoir : les concentrations initiales en colorants sont comprises entre 0 et 1000 mg/ L, la concentration de l'adsorbant ANF est de 7,5 g/ L pour le BM et 5 g/ L pour RC, BB3 et OM ; la durée d'agitation est de $t = 3$ h à une vitesse de 200 tr/ min et les températures d'adsorption étudiées sont $T = 25 ; 35$ et 45°C . Les concentrations résiduelles (C_e) de chaque colorant (BM, RC, BB3 et OM) sont calculées à partir de leurs spectres UV-vis aux longueurs d'onde correspondantes.

La figure IV-6 (a, b, c, d) montre l'effet de la température sur l'adsorption des colorants par l'argile naturelle pour BM, RC, BB3 et OM. Comme on peut le voir et à l'exception du colorant OM, la capacité d'adsorption du minéral naturel ANF augmente très rapidement avec la concentration initiale du colorant et atteint une valeur limite caractérisée par un plateau de saturation et ceci est valable quelle que soit la température d'adsorption étudiée. Il peut être observé que la capacité maximale d'adsorption des colorants sur l'argile naturelle diminue lorsque la température d'adsorption augmente. Ainsi pour le BM, la quantité maximale adsorbée passe de 121,08 à 70,98 mg/g lorsque la température est élevée de 25 à 45°C . Cette quantité est réduite de 176,5 à 133,125 mg/g ; de 97,96 à 88,05 mg/g et de 91,59 à 76,95 mg/g respectivement pour RC, BB3 et OM pour la même variation de température appliquée pour le BM. Conformément aux données de la littérature, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température peut être due à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat et aussi entre les molécules adjacentes sur la phase adsorbée (Mota et al.2008). Le phénomène d'adsorption des colorants étudiés sur l'argile naturelle ANF est un processus exothermique et que l'adsorption se fait mieux à des basses températures.

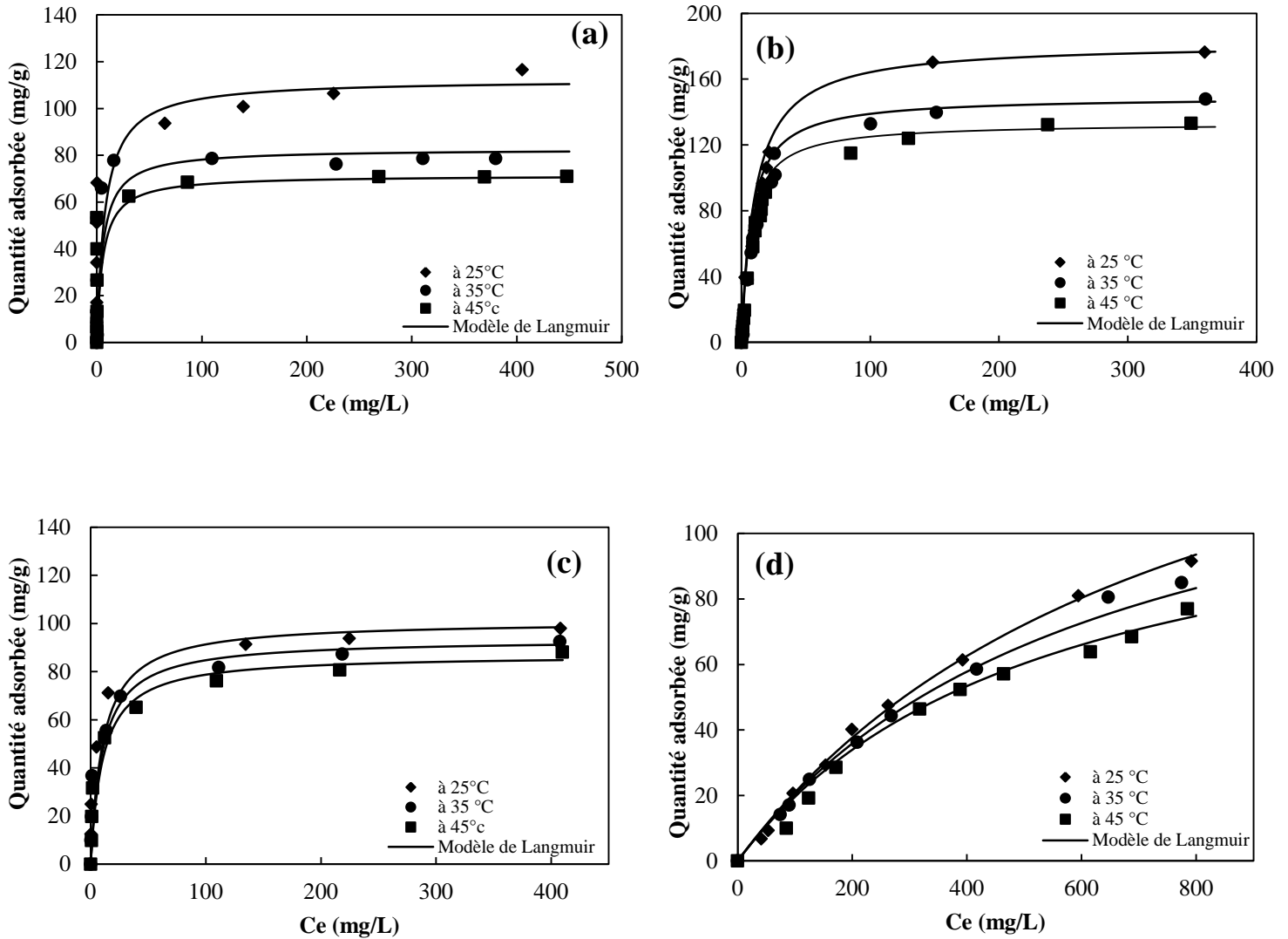


Figure IV- 6 : Effet de la température sur l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le ANF: (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 0-1000$ mg/L et $T = 25^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$ et 45°C

I.1.6 Étude thermodynamique

La faisabilité du processus d'adsorption a été évaluée par les paramètres thermodynamiques, notamment l'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°). ΔG° a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq. IV- 8})$$

Où R est la constante universelle des gaz (8,314 J mol/ K), T est la température (K) et K_d est le coefficient de distribution. La valeur de K_d a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq. IV- 9})$$

Avec q_e et C_e sont la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) et la concentration à l'équilibre du colorant dans la solution (mg/L), respectivement. Les variations d'enthalpie standard (ΔH°) et d'entropie standard (ΔS°) de l'adsorption ont été estimés à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. IV- 10})$$

Cette équation peut s'écrire comme suit :

$$\ln K_d = R \Delta S^\circ - RT \Delta H^\circ \quad (\text{Eq. IV- 11})$$

Les paramètres thermodynamiques de ΔH° et ΔS° ont été obtenus à partir de la pente et de l'interception du tracé entre $\ln K_d$ et $1/T$, respectivement (Senturk et al. 2009). Les valeurs de ΔG° , ΔH° , et ΔS° pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur l'argile naturelle à différentes températures sont données dans le tableau IV-4. Les valeurs négatives de ΔG° dans la plage de température de 25 à 45 °C indiquent que le processus d'adsorption des colorants sur l'ANF est faisable et spontané.

En outre, l'augmentation des valeurs de ΔG° en augmentant la température indique l'augmentation la spontanéité du processus d'adsorption, et que l'adsorption se fait favorablement à des températures plus basses (Kul and Koyuncu 2010). La valeur négative de ΔH° confirme la nature exothermique de l'adsorption qui a également été soutenue par la diminution de la capacité de l'adsorption des colorants avec l'augmentation de la température.

En revanche, les valeurs négatives de ΔS° indiquent que les molécules des colorants à l'interface solide-liquide (surface de l'adsorbant) se trouvent dans une distribution organisée par rapport à l'état désordonné des colorants dans la phase liquide.

En général, pour l'adsorption physique ΔH varie de 4 à 40 kJ/mole, alors que pour l'adsorption chimique, ΔH varie de 40 à 800 kJ/mole (Tapan et al. 2005).

L'adsorption physique et chimisorption peuvent être classés, dans une certaine mesure, par la grandeur de la variation d'enthalpie. Pour l'adsorption physique ΔH varie de 4 à 40 kJ/mole, alors que pour l'adsorption chimique, ΔH varie de 40 à 800 kJ/mole (Tapan et al. 2005). Sur cette base, l'adsorption des colorants BM (-60. kJ/mol), RC (-45.69 kJ/mol), et BB3 (-47.57 kJ/mol) semble être un procédé d'adsorption chimique alors que celui de et de OM (-29.42 kJ/mol) est physique.(Jamil et al. 2011).

Tableau IV- 4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur l'argile naturelle à différentes températures

Colorants	Température (°C)	Paramètres thermodynamique		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol. K)
BM	25	-4,08		
	35	-3,27	-60,03	-0,19
	45	-2,20		
RC	25	-1,76		
	35	-0,89	-45,69	-0,15
	45	-0,29		
BB3	25	-3,54		
	35	-2,07	-47,57	-0,14
	45	-0,58		
OM	25	-5,35		
	35	-4,66	-29,42	-0,081
	45	-3,73		

I.1.7 Analyse de l'adsorbant après adsorption

L'étude de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption a permis, d'une part, de déterminer les quantités des colorants adsorbées sur les particules de l'adsorbant ANF, et d'autre part, de proposer des mécanismes pouvant intervenir dans l'adsorption des colorants sur l'ANF.

Toutefois, pour mieux comprendre l'évolution du système adsorbat-adsorbant, déceler toutes modifications structurales et examiner les altérations morphologiques de solide, les résultats issus des expériences d'adsorption soient confrontés à la caractérisation physico-chimique de l'adsorbant. Pour cela, l'argile récupérée après contact avec les différents colorants ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres IR-TF de l'argile ANF avec et sans colorants adsorbés sont représentés à la figure IV-7.

Il apparait clairement d'après cette figure, que les groupements hydroxyles associés aux atomes de Si et/ou Al sont responsables du phénomène d'adsorption et qu'après rétention des molécules BM, RC, BB3 et OM sur ANF, on observe un déplacement des pics vers 700 et 800 cm^{-1} . Des effets similaires peuvent être observés pour le Si-OH vibration à 3700 et 3400 cm^{-1} (Bencheqroun et al. 2019).

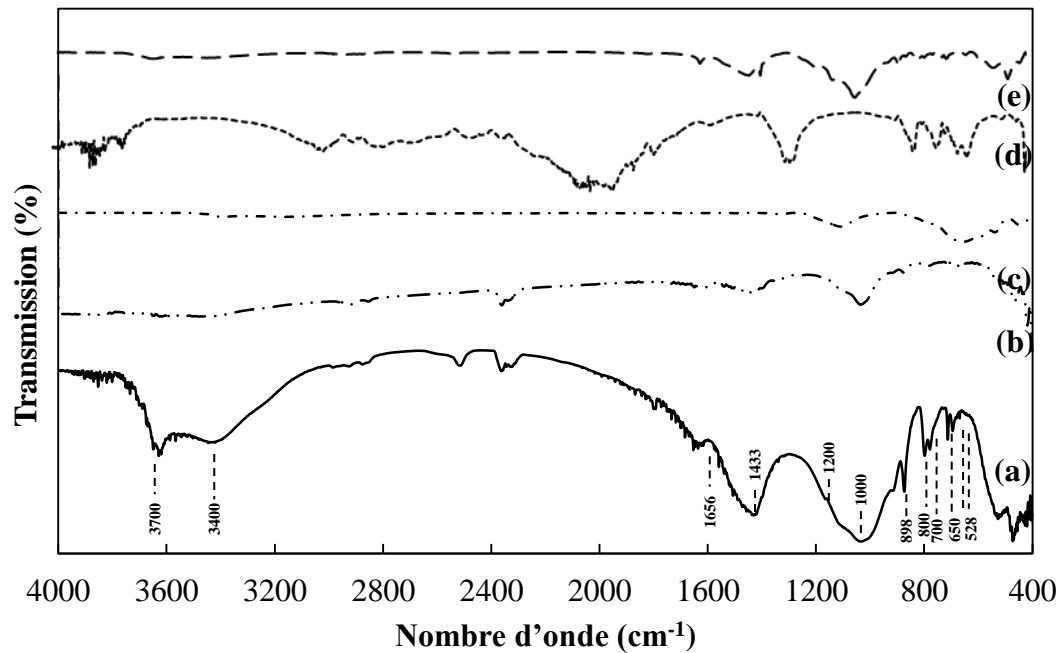


Figure IV- 7 : Spectres IRTF de l'argile naturelle (ANF) avec et sans colorants

Conclusion

Le présent travail prouve que l'argile naturelle peut être utilisée comme un adsorbant alternatif peu coûteux et facilement disponible, capable d'éliminer les colorants cationiques et anioniques dans le traitement des eaux usées. Les données expérimentales ont montré que les capacités d'adsorption étaient influencées par des facteurs tels que le temps de contact, la concentration initiale des colorants, la valeur du pH et la température. L'équilibre d'adsorption a été expliqué par l'isotherme de Langmuir, tandis que la cinétique d'adsorption a suivi le modèle du pseudo-second ordre. Par conséquent, l'argile ANF utilisée dans cette étude a un bon potentiel pour être utilisée comme adsorbant en termes de performance et de coût réduit (1-1,5 MAD/ kg) par rapport aux autres matériaux conventionnels comme le charbon actif (du charbon actif (200 MAD/ kg) pour l'élimination des colorants toxiques des eaux usées industrielles.

II. Adsorption des colorants par cupressus sempervirens

Les études cinétique et isotherme de l'adsorption, en mode batch sur le bioadsorbant cupressus sempervirens (CS), des différents colorants considérés ont été réalisées dans les

mêmes conditions expérimentales que celles employées pour l'adsorption sur l'argile naturelle ANF à température ambiante.

II.1. Adsorption monoconstituant sur CS

II.1.1 Effet de la dose d'adsorbant

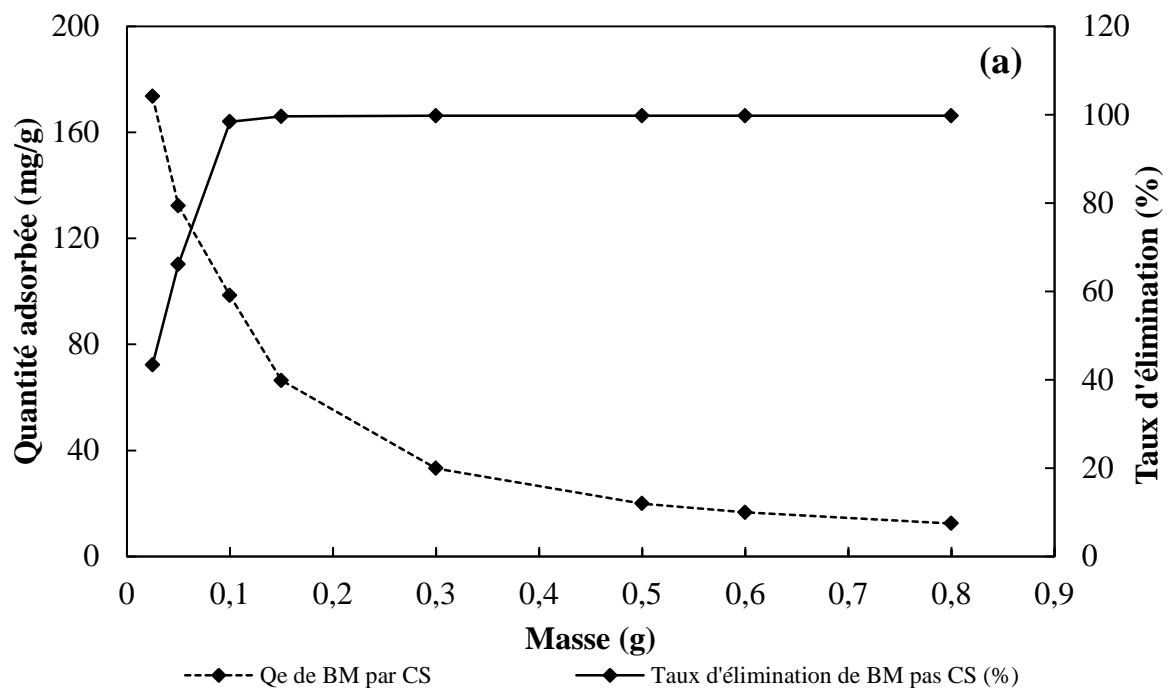
Cette étude a été réalisée à température ambiante (25°C) pour une concentration initiale de 300 mg/L en colorant. Les masses de la biomasse (CS) utilisées ont été variées de 0 à 0,8 g. Le volume de la solution de colorants a été gardé constant ($V = 20$ mL).

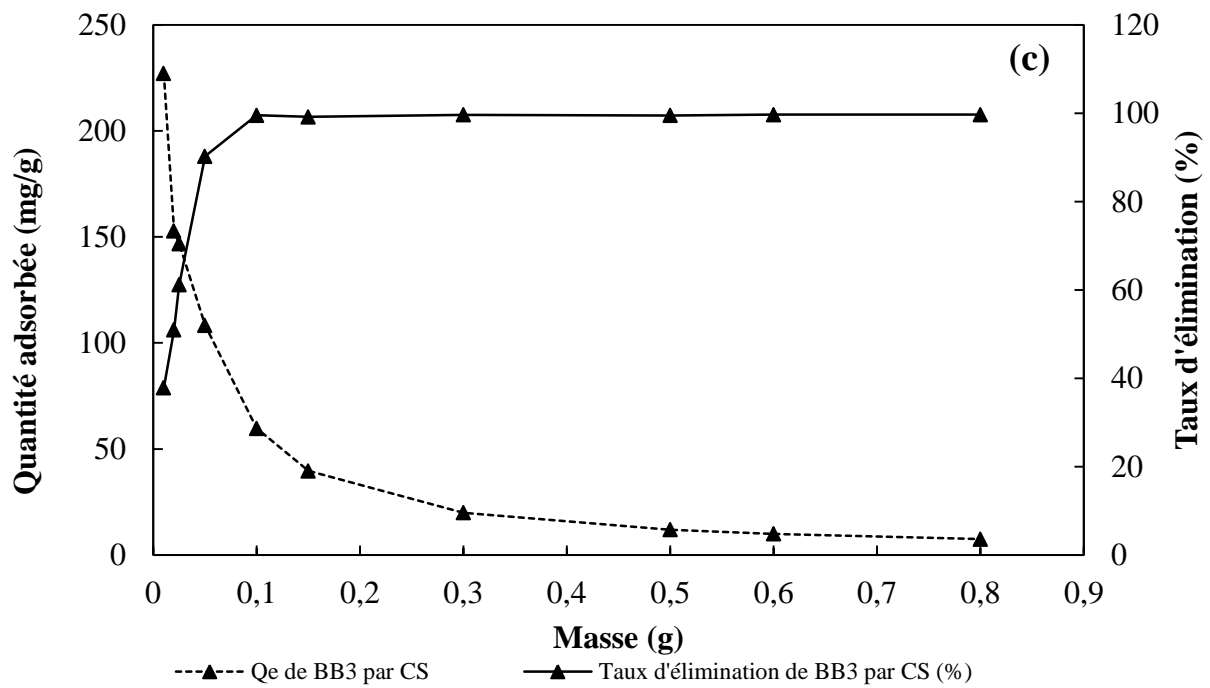
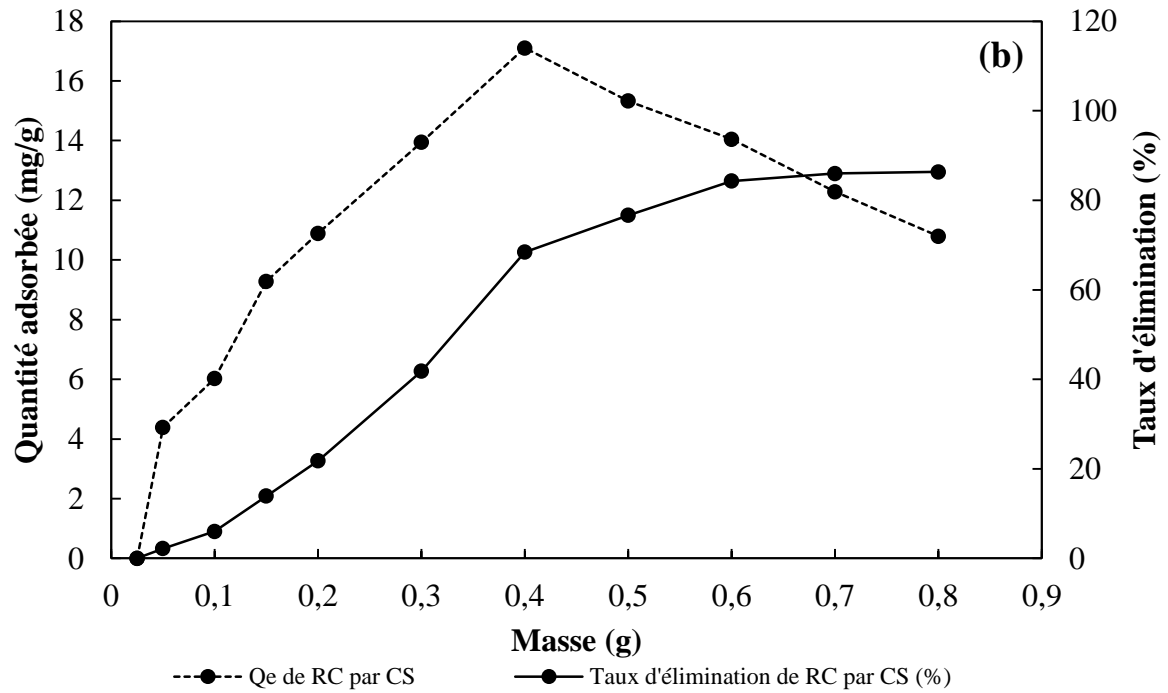
Les points expérimentaux représentant la variation des quantités des colorants (BM, RC, BB3 et OM) adsorbés à l'équilibre et de leurs pourcentages d'élimination en fonction de la masse de l'adsorbant cupressus sempervirens (CS) sont donnés sur la figure IV-8 (a, b, c, d).

Il apparaît clairement que le pourcentage d'élimination du BM augmente rapidement de 44 à 98 % lorsque la masse du CS augmente de 0,025 à 0,1 g/ L puis reste constant pour des quantités d'adsorbant plus grandes. Ceci indique que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet de diminuer la quantité de BM adsorbée mais augmente le pourcentage d'élimination du polluant. Pour le RC, ce pourcentage d'élimination est augmentée de 1 % à 84 % lorsque la quantité de CS passe de 0,1 à 0,6 g/ L alors que pour l'élimination du colorant BB3, la capacité maximale d'élimination du BB3 atteint 99% pour une concentration en adsorbant égale à 5 g/ L. L'efficacité maximale d'élimination du colorant OM a été mesurée à 70% lorsque la masse de la biomasse passe de 0,01 à 0,8 g. Ces capacités très élevées du bioadsorbant CS envers l'élimination des différents colorants étudiés peuvent être attribuées à une plus grande disponibilité des sites actifs du matériau lorsque la quantité du bioadsorbant est augmentée. Toutefois, au-delà des doses optimales du CS, déterminées graphiquement à 7,5 ; 20 ; 5 et 2,5 g/ L, respectivement pour les colorants BM, RC, BB3 et OM, l'efficacité de l'élimination des colorants n'est plus améliorée car toutes les molécules BM, RC BB3 et OM ont déjà été éliminées de la solution.

On peut également observer que pour une concentration initiale en BM de 300 mg/ L, les capacités d'adsorption du CS envers les molécules des colorants sont maximales pour les faibles doses de CS et diminuent avec l'augmentation de la dose d'adsorbant pour se stabiliser à grandes valeurs. Ce comportement peut être dû l'augmentation de l'aire superficielle libre des particules du CS pour les faibles doses qui entraîne une dispersion de ces grains dans la phase aqueuse et par conséquent, les surfaces adsorbantes sont plus exposées. D'autre part, la

diminution de la quantité adsorbée des colorants avec l'augmentation de la masse d'adsorbant peut être due à l'agglomération des particules du CS pour des fortes concentrations de l'adsorbant (agrégation). Cette agglomération a pour conséquence de diminuer la vitesse de diffusion moléculaire du BM de la solution vers les pores du CS et par conséquent la diminution de la quantité adsorbée. Des résultats analogues aux nôtres, se rapportant aux colorants BM, RC, BB3 et OM, ont été observés et discutés par de nombreux auteurs dans la littérature (Chaker et al. 2007; Hadri et al. 2017 ; Almeida et al. 2009 ; Vadivelan et al. 2005 ; Tor et al. 2006).





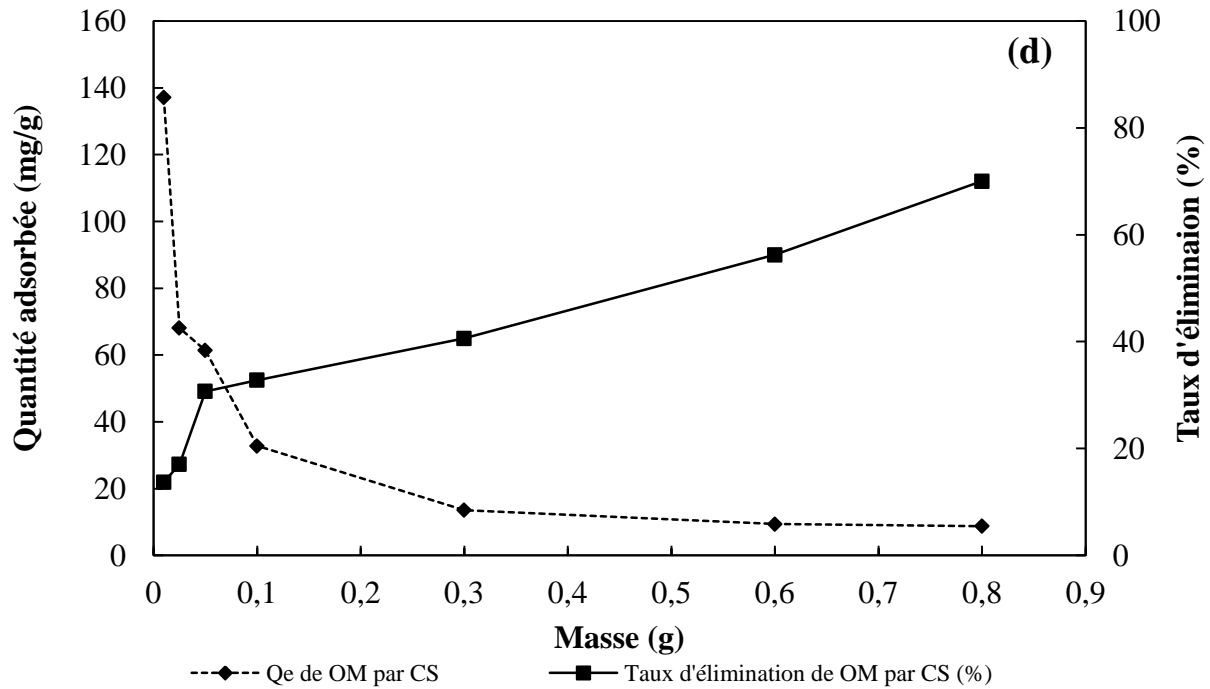


Figure IV- 8 : Effet des doses de cupressus sempervirens CS (0-0,8 g) sur la capacité d'adsorption des molécules de colorant (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 24 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$

II.1.2 Effet du pH de la solution

L'influence du pH sur l'adsorption de chaque colorant par le CS à l'équilibre a été étudiée dans l'intervalle des pH compris entre 2 et 12 pour une concentration initiale de 300 mg/L en colorant. Les masses de la biomasse (CS) utilisées sont 7,5 ; 20 ; 5 et 2,5 g/L respectivement pour BM, RC, BB3 et OM. Le volume de la solution de colorants a été gardé constant ($V = 20$ mL). Les courbes de la figure IV-9 présentent l'évolution des quantités adsorbées en colorants à l'équilibre en fonction du pH de la solution. Ces figures montrent clairement que les quantités en colorants BM, RC et BB3, adsorbées à l'équilibre sont quasi-constantes pour des pH situés entre 2 et 12 avec la présence d'une faible diminution pour des pH situés dans la zone (10 – 12) pour le colorant RC.

Leurs valeurs sont estimées à environ 100 ; 60 et 20 mg/g qui correspondent à des pourcentages d'élimination de 99 ; 99 et ~ 79 %, respectivement pour BM, BB3 et RC. Cependant, pour le colorant OM, la quantité adsorbée présente des évolutions différentes. Tout d'abord la capacité d'adsorption de la biomasse (CS) est maximale (≈ 60 mg/g) pour un $\text{pH} = 2$; ensuite elle se stabilise à une teneur de 35 mg/g équivalente à une efficacité

d'élimination de 50% pour des pH appartenant à l'intervalle (4, 10). Enfin, cette capacité diminue progressivement pour des pH alcalins situés entre 10 et 12.

Ces résultats révèlent une tolérance élevée au pH de la CS pour l'adsorption BM, RC BB3 et OM ce qui est extrêmement intéressant pour les applications pratiques. Lorsque la solution devient fortement basique (pH > 8), l'adsorption reste constante pour BM et BB3 (colorant cationiques) et l'élimination des colorants n'a pas été affecté, alors que dans le cas de RC et OM (colorants anioniques), une légère diminution de la quantité adsorbée est observé. À un pH > 8 > pH_{pzc} , la surface de la CS sera chargée négativement, ce qui entraînera une diminution de la quantité de RC et OM adsorbée. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'à des pH supérieurs au $pH_{pzc} = 6$, c'est-à-dire à une concentration en ions hydrogène plus faible, l'adsorption des RC et OM est défavorisée par les forces répulsives existante entre les charges négatives des colorants RC et OM et les nouvelles charges négatives de la surface du CS (Mohammadi et al. 2011).

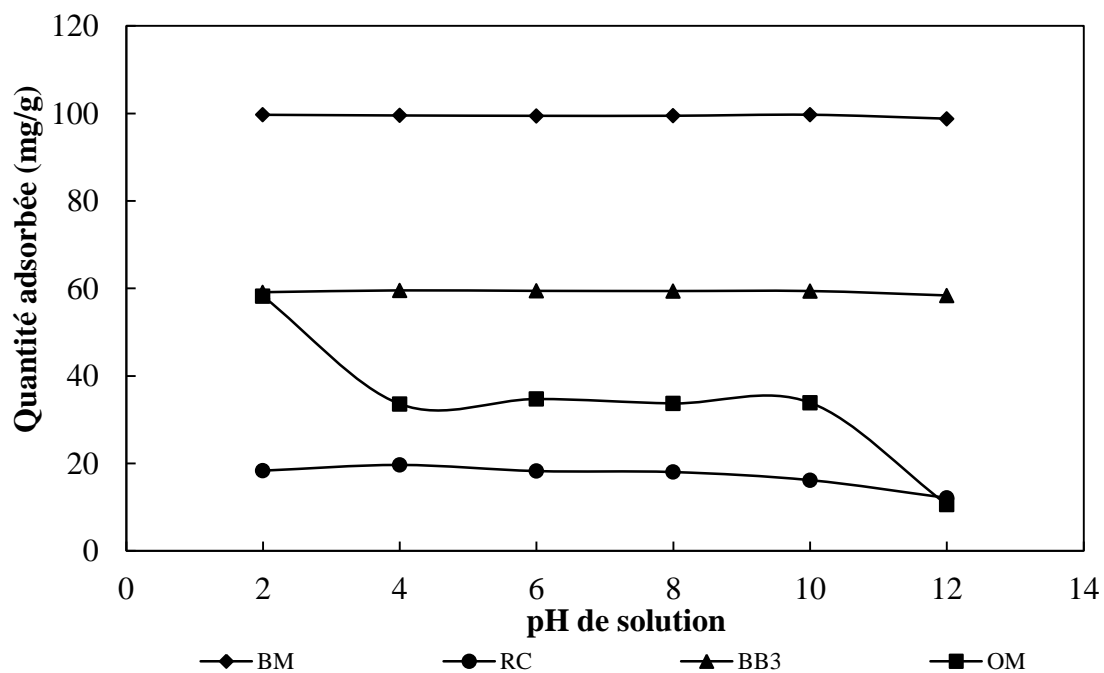


Figure IV- 9 : Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de cupressus sempervirens (CS) vis-à-vis des molécules de colorants BM, RC, BB3 et OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 24 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$.

II.1.3 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption de chaque polluant sur le CS a été réalisée dans les conditions suivantes : volume de la solution est de $V = 200$ mL ; durée d'adsorption = 3h ; concentration initiale en colorant $C_0 = 300$ mg/L ; concentrations d'adsorbant = 7,5 ; 20 ; 5 et 2,5 g/L respectivement pour BM, RC, BB3 et OM. L'adsorption a lieu à température ambiante.

Les quantités adsorbées à chaque instant sont portées en fonction du temps d'adsorption sur la figure IV-10 pour chaque colorant ($q_{te} = f(t)$). Cette figure montre que les cinétiques d'adsorption des quatre colorants sont très rapides pendant les 30 premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Après cette période, les quantités adsorbées des colorants cationiques et anioniques restent constantes. La montée rapide ($t < 30$ min) de la quantité adsorbée, correspond à une adsorption sur les sites en surface, facilement accessibles, et se poursuit ensuite dans les pores de l'adsorbant pour atteindre l'équilibre. Pour des durées d'adsorption plus élevées, le nombre de sites d'adsorption accessibles pour interagir avec les molécules de colorant résiduelles diminue (Saha et al. 2012).

Il convient de noter qu'une diminution rapide de l'absorbance dans les 5 premières minutes d'adsorption a été expérimentalement observée (figure IV-11), en accord avec les faits expérimentaux décrits ci-dessus. D'autres parts, les quantités adsorbées à l'équilibre sont de 40,2 mg/g pour le BM, de 18,11 mg/g pour le RC, de 59,3 mg/g pour le BB3 et de 28,9 mg/g pour l'OM.

Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption des colorants étudiés sur le CS, les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre sont ajustés aux données expérimentales.

Les valeurs des paramètres de la cinétique sont indiquées dans le tableau IV-5. L'ajustement des résultats expérimentaux avec les modèles cinétiques adoptés a été évalué à partir du coefficient de détermination (R^2). Le modèle le mieux adapté est celui qui présente la valeur du coefficient de détermination (R^2) la plus élevée. Les résultats obtenus présentés (tableau IV-5) montrent que les valeurs calculées pour les capacités d'adsorption (q_e) concordent bien avec les valeurs expérimentales (q_{exp}) et confirment que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire les cinétiques d'adsorption BM, RC,

BB3 et OM sur le cupressus sempervirens CS avec un coefficient de corrélation nettement élevé ($R^2 \sim 0,99$).

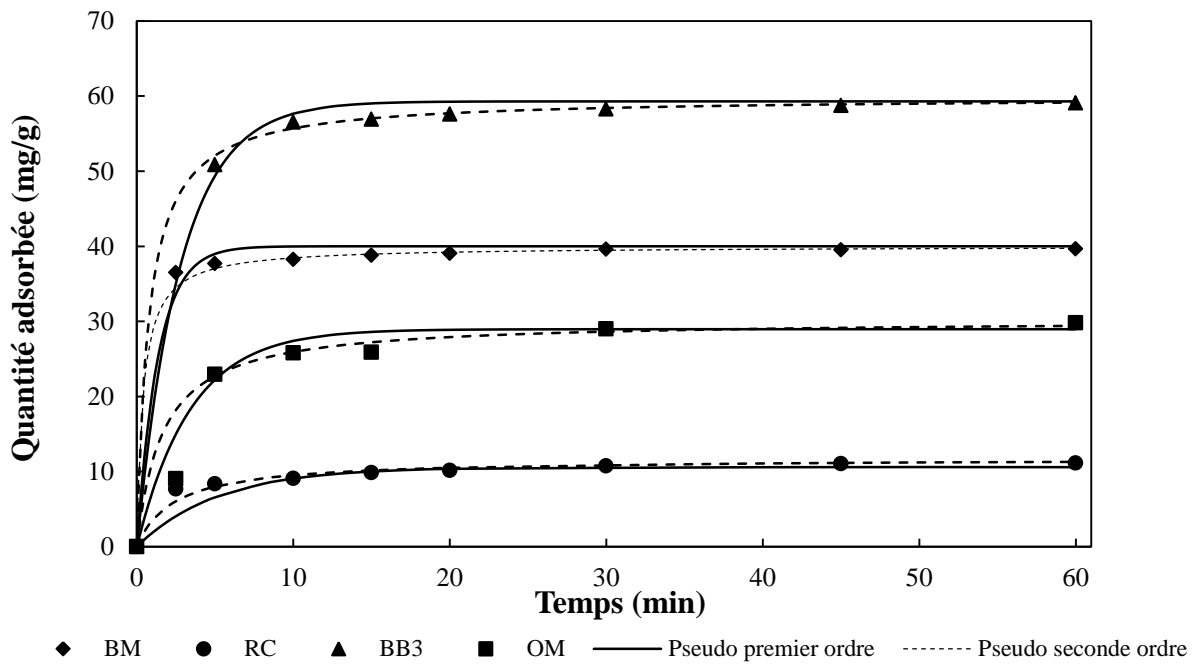
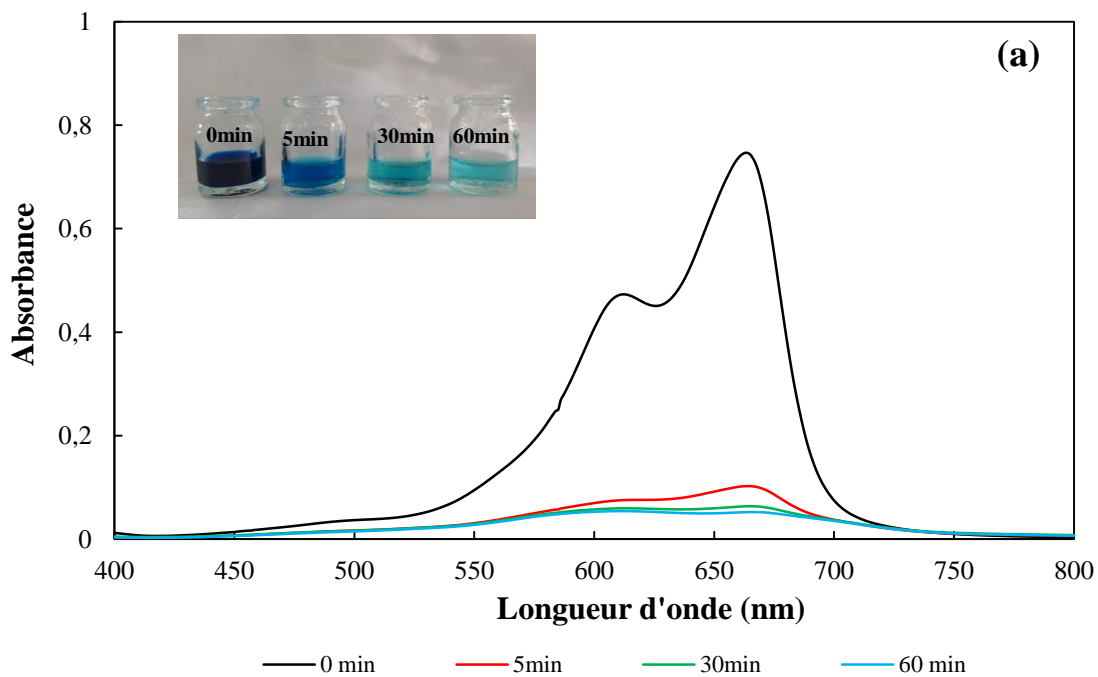
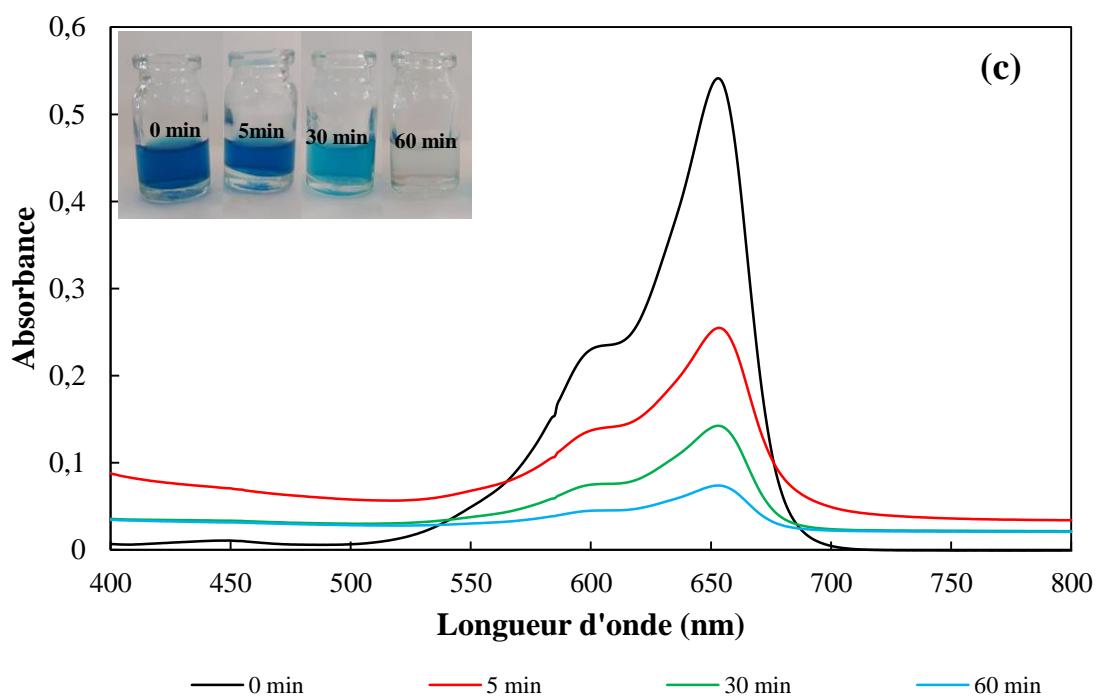
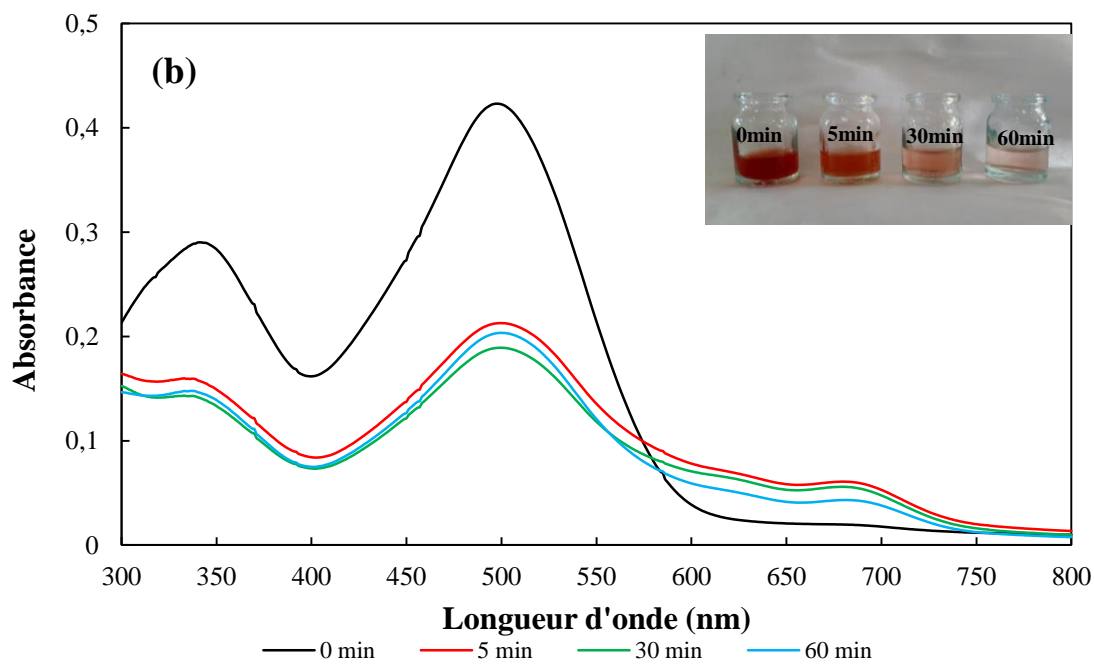


Figure IV- 10 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants. Conditions expérimentales : $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$





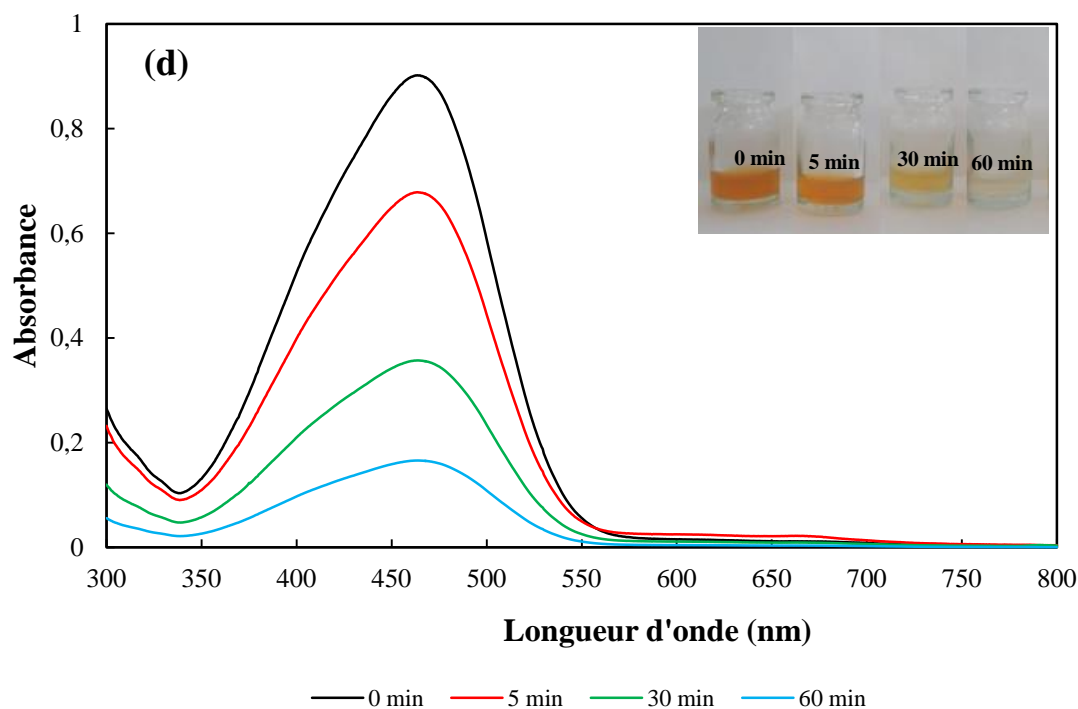


Figure IV- 11: Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour le BM (a), de RC (b), de BB3 (c) et d'OM (d) pendant l'adsorption sur le CS. $C_0 = 300$ mg/L, temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$

Tableau IV- 5 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le cupressus sempervirens CS

Modèle cinétique	Paramètres	BM	RC	BB3	OM
Pseudo premier ordre	q_{exp} (mg/g)	65,85	18,11	59,30	28,90
	q_e (mg/g)	64,79	17,07	59,88	30,21
	k_1 (min^{-1})	0,49	0,56	0,36	0,29
	R^2	0,90	0,98	0,94	0,88
Pseudo seconde ordre	q_{exp} (mg/g)	65,85	18,11	59,30	28,90
	q_e (mg/g)	68	17,87	59,30	28,96
	k_2 (g /mg. min)	0,014	0,063	0,02	0,02
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,97

II.1.4 Isotherme d'adsorption

La figure IV-12 représente la quantité de colorants adsorbés sur le CS à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de chaque colorant à l'équilibre. Ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth. Les paramètres calculés et les coefficients de corrélation pour chaque modèle

d'isotherme d'adsorption, estimé par une méthode régressive, non linéaire sont présentés dans le tableau IV-6 résume les paramètres calculés et les coefficients de corrélation pour chaque modèle d'isotherme d'adsorption, estimé par une méthode régressive non linéaire.

La constante sans dimension du modèle isotherme de Langmuir (paramètre d'équilibre R_L) pour le processus d'adsorption des colorants a été calculée à partir de l'équation suivant :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{Eq. IV- 12})$$

Où K_L et C_0 sont respectivement la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg) et la concentration initiale du colorant (mg/L).

Toutes les valeurs R_L calculées sont supérieures à zéro et inférieures à l'unité ($0 < R_L < 1$), ce qui reflète une adsorption favorable du BM, du RC, du BB3 et du OM sur le cupressus sempervirens CS.

Les résultats obtenus montrent que le CS a une grande affinité avec les colorants étudiés. L'adsorbant CS testé est efficace pour éliminer le colorant à de faibles concentrations d'équilibre et atteint la capacité d'adsorption maximale aux concentrations les plus élevées. On observe que l'efficacité d'élimination varie en fonction du type de colorant. Le cupressus sempervirens CS a donné de bons résultats pour l'adsorption de BM de faible poids moléculaire (144 mg/g), aussi pour le BB3 (133,33 mg/g) et le OM (75 mg/g) par rapport à celle de RC de poids moléculaire plus élevé (25,02 mg/g). Les variations dans l'efficacité d'élimination des colorants par le CS pourraient être dus à plusieurs facteurs, notamment la masse moléculaire, la taille des molécules, la charge et la structure chimique, ainsi que les propriétés de l'adsorbant. En raison de la charge négative plus élevée présente à la surface du CS, le bioadsorbant présente une plus grande affinité et une plus grande capacité d'adsorption pour les colorants cationiques (BM et BB3). Une répulsion plus forte apparaît entre les charges négatives superficielles de CS et les colorants anioniques (RC et OM) en raison de leurs charges négatives, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption de RC et OM sur le CS.

Les résultats énumérés dans le tableau IV-6 indiquent que le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu avec le modèle de Langmuir par rapport aux autres modèles. Les capacités maximales d'adsorption sur monocouche sont de 144 ; 25,02 ; 133,33 et 75 mg/g pour BM, RC, BB3 et OM, respectivement.

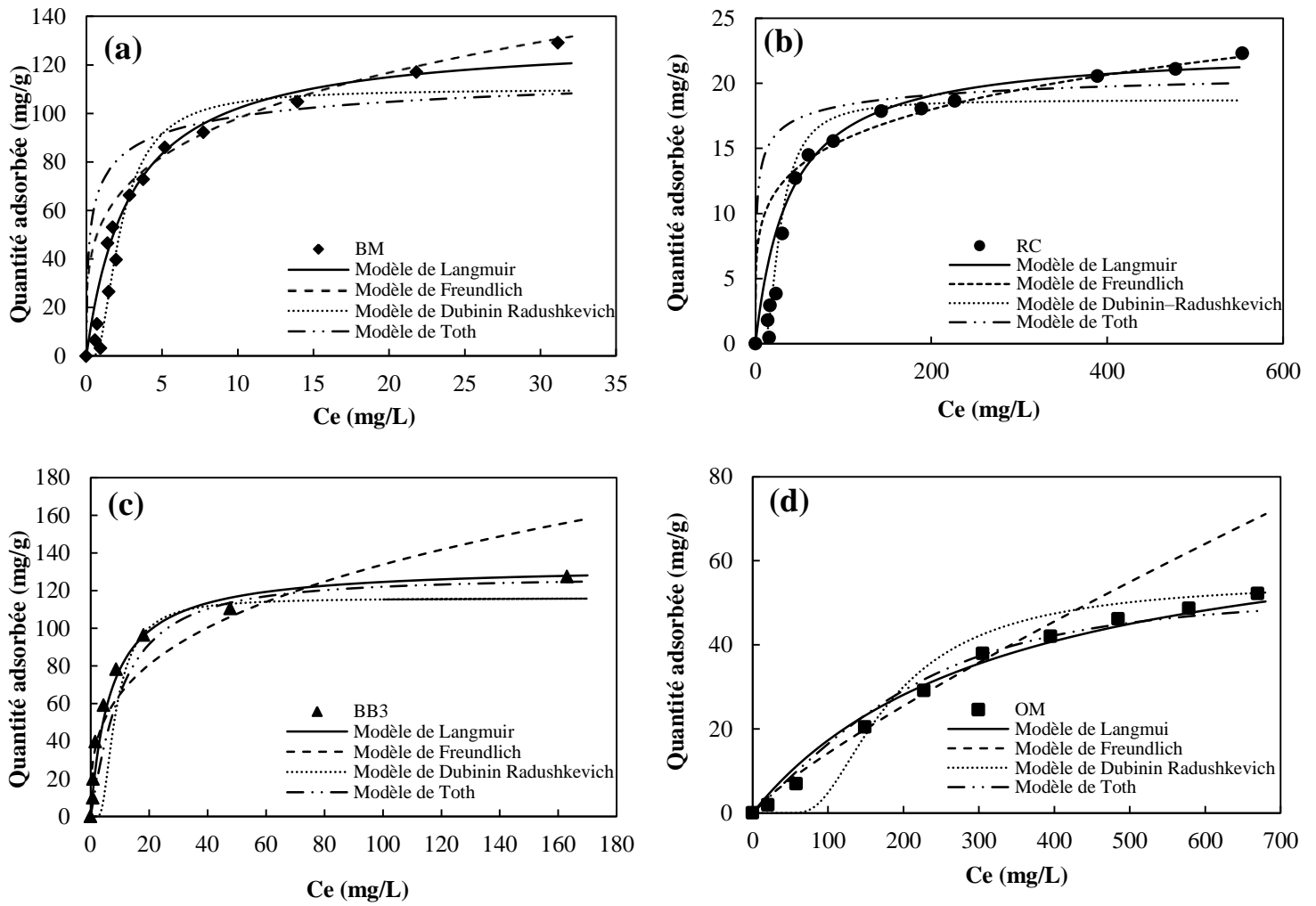


Figure IV- 12 : Isotherme d'adsorption des molécules de colorants sur le cupressus sempervirens. Conditions expérimentales : temps de contact = 3 h, dose de CS pour BM, RC BB3 et OM est 7,5, 20, 5 et 2,5 g/L, respectivement. vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$

Tableau IV- 6 : Paramètres de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth pour l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le cupressus sempervirens CS

Modèles	Paramètres	BM	RC	BB3	OM
Langmuir	q_{exp} (mg/g)	144	25,02	133,33	75
	q_m (mg/g)	146,6	29,72	138,7	112,9
	K_L (L/mg)	0,23	0,014	0,14	0,003
	R^2	0,98	0,98	0,98	0,99
Freundlich	K_F (mg/g) (L/ mg) ^{1/n}	33,71	2,14	4,96	0,3
	n	2,40	2,59	3,17	1,19
	R^2	0,96	0,95	0,92	0,94
	β (mol ² /J ²)	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Dubinin Radushkevich	R^2	0,93	0,96	0,97	0,95
Toth	q_{mT} (mg/g)	109,58	19,96	115,93	55,3
	K_T (L/mg)	0,25	0,39	0,026	0,006
	t	0,37	0,36	1,39	2,10
	R^2	0,93	0,92	0,95	0,84

II.1.5 Effet de température

La figure IV-13 illustre l'effet de la température sur l'adsorption des colorants (BM, RC, BB3 et OM) sur le CS dans une plage comprise entre 25 °C et 45 °C. Comme le montre la figure IV-13, la capacité d'adsorption du CS augmente légèrement lorsque la température augmente (de 144 à 150 mg/g pour le BM (augmentation de 4,2 %), de 25,02 à 28,66 mg/g (augmentation de 14,5 %) pour le RC, de 133,33 à 153, 05 mg/g (augmentation de 14,8 %) pour BB3 et de 75 à 86,18 mg/g pour OM (augmentation de 14,9 %)). Ces résultats pourraient être attribués à une augmentation de la solubilité des molécules de colorant avec l'augmentation de la température, l'augmentation de la diffusion intraparticulaire des molécules des colorants étudiés qui permet un meilleur accès aux sites actifs disponibles pour les colorants l'adsorption.

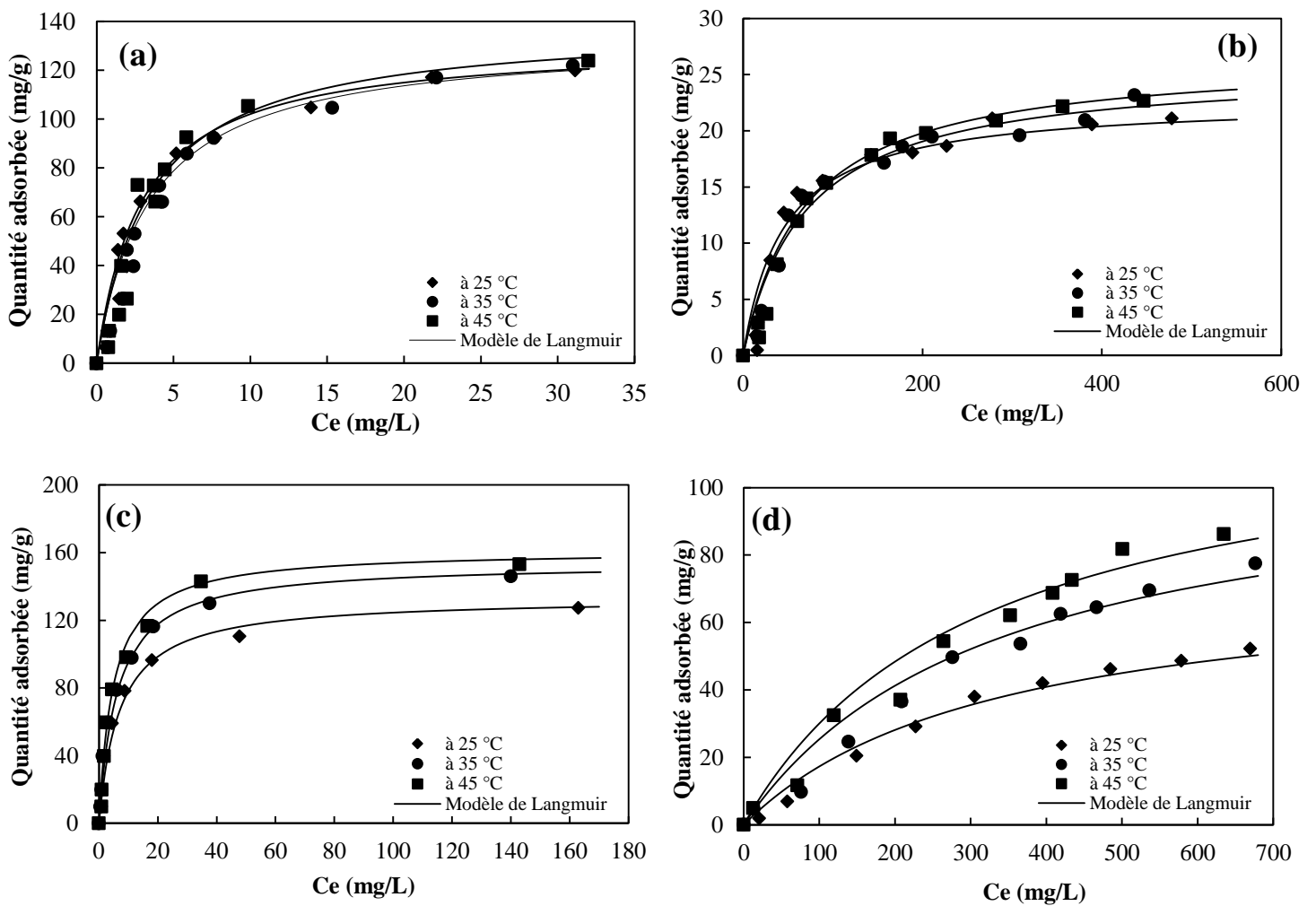


Figure IV- 13 : Effet de la température sur l'adsorption de BM, RC, BB3 et OM sur le CS: (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM. Conditions expérimentales : $C_0 = 0-1000$ mg/L et $T = 25^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$ et 45°C

II.1.6 Étude thermodynamique

Afin d'étudier la thermodynamique de l'adsorption des quatre colorants réactifs sur le cupressus sempervirens, trois paramètres thermodynamiques de base : l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) ont été calculés à l'aide des équations décrites précédemment.

Les valeurs de ces paramètres sont compilées dans le tableau IV-7. Les valeurs négatives du changement d'énergie libre de Gibbs, ΔG° , ont montré que le processus d'adsorption pour les échantillons de cupressus sempervirens était réalisable et spontané thermodynamiquement. De plus, des valeurs négatives de ΔG° ont été observées pour les colorants, qui diminuent avec une augmentation progressive de la température, passant de 25 à 45 °C. Cela est dû à

une meilleure adsorption du colorant à des températures plus élevées (Oguz and Keskinler 2005). Les valeurs de ΔH° ont été calculées entre les températures minimales et maximales étudiées, c'est-à-dire 25 et 45 °C. Les valeurs positives de ΔH° indiquent le comportement endothermique de la réaction d'adsorption des ions des colorants et suggèrent qu'une grande quantité de chaleur est consommée pour transférer les ions des colorants de la phase aqueuse à la phase solide (Kul and Koyuncu 2010). Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) ont été obtenues dans le cas du bleu de méthylène, du rouge Congo, bleu basique 3 et d'orange de méthyl, et reflètent la bonne affinité des ions des colorants pour le cupressus sempervirens et le caractère aléatoire croissant à l'interface solution solide pendant le processus d'adsorption (Senthilkumaar et al. 2006).

Tableau IV- 7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur le cupressus sempervirens à différentes températures

Colorants	Température (°C)	Paramètres thermodynamique		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol. K)
BM	25	-3,34		
	35	-3,39	1,58	0,016
	45	-3,40		
RC	25	-7,16		
	35	-7,21	1,78	0,031
	45	-7,55		
BB3	25	-6,41		
	35	-6,47	4,22	0,035
	45	-6,56		
OM	25	-6,32		
	35	-5,45	2,98	0,121
	45	-5,11		

II.1.7 Analyse de l'adsorbant après adsorption

Pour mieux comprendre l'évolution du système adsorbat-adsorbant, déceler toutes modifications structurales et examiner les altérations morphologiques de solide, les résultats issus des expériences d'adsorption sont confrontés à ceux la caractérisation physico-chimique de l'adsorbant. Pour cela, le CS récupéré après contact avec les différents colorants a été caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres IRTF de CS avec et sans colorants adsorbés sont représentés à la figure IV-14.

La figure IV-14 montre les vibrations infrarouges des groupes de surface fonctionnels de CS brut et celui ayant adsorbé sur l'adsorption des molécules de colorant identifiées par les analyses IR-TF. Dans les spectres IR-TF, des bandes larges et superposées entre 3200 et 3500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement typiques des groupes O-H (Mas Haris and

Sathasivam 2009; Belala et al. 2011). Les bandes à 2970 et 2893 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement C-H, ce qui suggère la présence de groupes alcane/alcène à la surface du CS (Danish et al. 2014). La bande à 1740 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement C=O des cétones ou des aldéhydes, des lactones ou des groupements carboxyliques présents dans les hémicelluloses et la lignine. Les bandes situées entre 2000 et 2200 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de cisaillement et de balancement de l'eau. La bande à 2374 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement C-O. La bande à 1635 cm^{-1} dans le cupressus sempervirens (CS) correspond aux vibrations de flexion des groupes O-H et est déplacée à 1606 et 1590 cm^{-1} . Les bandes entre 1000 et 1500 cm^{-1} sur le spectre de CS sont dues aux élongations de la liaison C-OH et aux vibrations des groupements -OH, indiquant l'existence d'un grand nombre de groupes hydroxyles (-OH) et groupes carboxyliques (-COOH) (Borah et al. 2015). La présence de groupes d'acides carboxyliques dans le CS est due à la présence de cellulose ou de lignine. La bande à 1452 cm^{-1} confirme la présence de liaisons C=C des alcènes et des cycles aromatiques. Les bandes à 1286 et 1411 cm^{-1} sont attribuées à la vibration C-O. Une forte bande située à 1037 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons =C-O-C vibrations. Les bandes à 893 et 838 cm^{-1} pourraient être dues au mode de déformation hors plan des bioligands contenant de l'azote (Gupta and Balomajumder 2015). Les groupes de surface fonctionnels tels que O-H, C=O et C-O pourraient être des sites actifs potentiels pour l'adsorption des molécules des colorants.

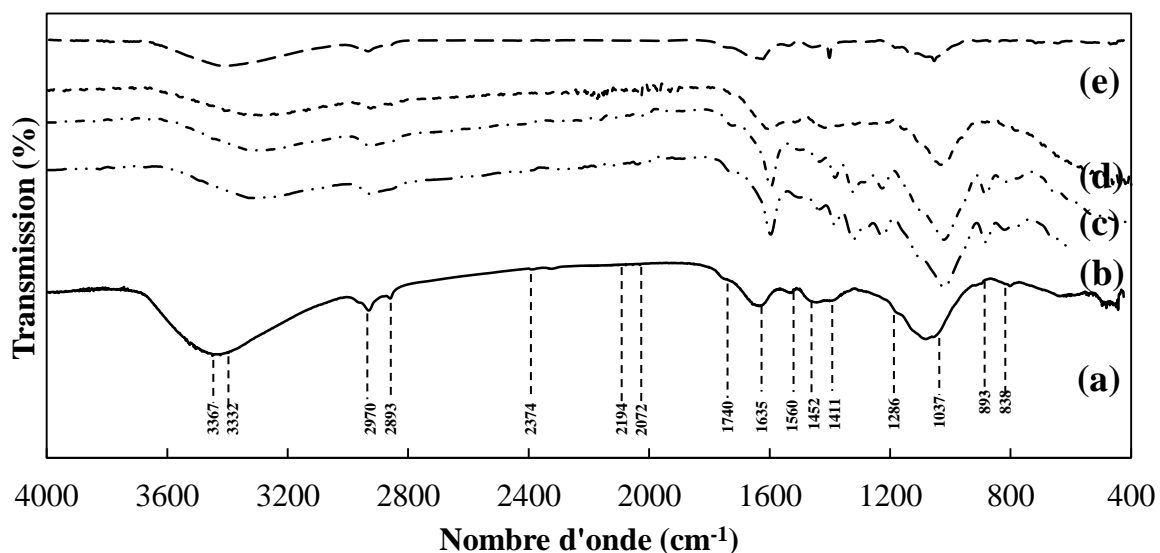


Figure IV- 14 : Spectres IR-TF de cupressus sempervirens CS : (a) avant adsorption, (b) de BM, (c) de RC, (d) de BB3 et (e) d'OM

Conclusion

Les résultats expérimentaux confirment que la poudre de cône du cyprès marocain *Cupressus sempervirens* peut être utilisée comme un adsorbant naturel à faible coût pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses. Le CS présente une grande capacité d'adsorption des molécules de colorants BM, RC, BB3 et OM. Des études d'infrarouge révèlent que les molécules de colorant interagissent avec les groupes O-H, formant des complexes de surface par liaison hydrogène. Les données obtenues révèlent une meilleure performance de la CS dans l'élimination des colorants cationiques (BM et BB3) par comparaison aux colorants anioniques (RC et OM). Un modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit très bien le processus d'adsorption des colorants en fonction du temps. Des capacités d'adsorption maximales de 144, 25,02, 133,33 et 75 mg/ g sont obtenues, respectivement pour BM, RC, BB3 et OM. Le CS présente un grand potentiel pour être utilisé comme biomasse alternative peu coûteuse et facilement disponible pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses.

III. Comparaison des deux adsorbants avec d'autres biosorbants

Afin de montrer les avantages de l'application d'argile naturelle et du *Cupressus sempervirens* comme des adsorbants naturels pour l'élimination des colorants des eaux contaminées, les capacités maximales d'adsorption du BM, du RC, du BB3 et de l'OM sur l'argile naturelle ANF et le *Cupressus sempervirens* CS sont comparées aux données précédentes concernant d'autres adsorbants à faible coût rapportés dans la littérature (tableau IV-8).

Comme on peut l'observer, les capacités maximales d'adsorption de BM, de RC, de BB3 et de l'OM sur le CS et ANF sont importantes en les comparant aux données mentionnées dans la littérature et notamment pour la balle de riz, les noyaux de dattes brutes, les fibres de cellulose, la coquille nette de la noix de cajou, le charbon actif, la moelle de coco, les coquille d'arachide (CPS), la châtaigne carbonisée (CSS), les feuilles de sumac, la kaolin, la fibre de cellulose, la silice, les nanotubes de carbone, le biochar préparé à partir de fumier de poulet, le soja déshuilé, la pelure de banane et d'orange, la sporopollénine modifiée, la poudre de charbon ultrafine modifiée et les cendres résiduelles. Toutefois, elles sont inférieures aux valeurs signalées pour les déchets de tiges de banane, la paille de blé modifiée, la fibre de palmiste, la bagasse de canne à sucre, les noyaux de dattes, la cellulose de bagasse de canne à sucre modifiée à la thiourée, les sphères de cellulose carbonylée/microfibrillée (MCMFC), les

coques de jujube, sépiolite, chrysolite et talc. Ces résultats confirment les capacités potentielles de l'utilisation du cupressus sempervirens et de l'argile naturelle comme des adsorbants naturels pour l'élimination des BM, RC, BB3 et OM des solutions aqueuses.

Tableau IV- 8 : Capacités d'adsorption maximales des différents adsorbants utilisés pour l'élimination du BM, du RC, du BB3 et d'OM

Biosorbant	Colorant	qe (mg/g)	Référence
Argile naturelle	BM	117,6	(Bencheqroun et al. 2018)
	RC	181,1	(Bencheqroun et al. 2018)
	BB3	101	(Bencheqroun et al. 2019)
	OM	185,6	Présente étude
Cupressus sempervirens	BM	144	(Bencheqroun et al. 2019)
	RC	25,02	(Bencheqroun et al. 2019)
	BB3	133,3	Présente étude
Balle de riz	OM	75	Présente étude
	BM	40,59	(Vadivelan and Vasanth Kumar 2005)
	BM	80,30	(Banat et al. 2003)
Noyaux de dattes brutes	BM	7,73	(Sarat Chandra et al. 2015)
Biomasse d'algue dégraissée	BM	8,13	(Rehman et al. 2012)
Biomasse de riz usée extraite du sucre	BM	12,58	(Fan et al. 2016)
Biochar produit à partir de boues et de déchets de thé	BM	5,34	(Gülen and Zorbay 2017)
Coquille d'arachide carbonisée (CPS)	BM	5,13	(Mi et al. 2019)
Châtaignier carbonisé (CSS)	BM	5,8	(Gülen et al. 2016)
Feuilles de sumac	BM	632,9	(Pan et al. 2018)
Cellulose de bagasse de canne à sucre modifiée par la thiourée	BM	303	(Li et al. 2018)
Cellulose carbonylée/sphères de cellulose microfibrillée	BM	243,9	(Hameed et al. 2008b)
Déchets de tiges de bananes	BM	217,95	(Ofomaja 2007)
Fibre de palmier	RC	39,80	(Zhang et al. 2011)
Bagasse de canne à sucre	RC	45,08	(Zhang et al. 2011)
Pierres de date	RC	258,76	(Tounsadi et al. 2016)
G. coronaria L.	BM	24,87	(Ozdes et al. 2014)
Argile ilitique naturelle	BM	59,55	(El Messaoudi et al. 2017)
Coquilles de jujube	RC	71,20	(Zhang et al. 2014)
Paille de blé modifiée	RC		

Fibre de cellulose	RC	17,39	(Gupta et al. 2014)
Sciure de bois d'eucalyptus	RC	31,25	(Mane and Vijay Babu 2013)
Coquille de noix de cajou	RC	5,18	(Senthil Kumar et al. 2010)
Charbon actif (LT)	RC	1,88	(Aygün et al. 2003)
Moelle osseuse	RC	6,70	(Namasivayam and Kavitha 2002)
Kaolin	RC	5,44	(Gupta et al. 2008)
Pin de cône	RC	40,19	(Dawood and Sen 2012)
Sciure de bois	RC	5,10	(Mane and Vijay Babu 2013)
Cendres volantes de bagasse	RC	11,89	(Mall et al. 2005b)
Montmorillonite	RC	12,70	(Wang and Wang 2007)
Ca-bentonite	RC	107,41	(Lian et al. 2009)
Charbon actif mésoporeux	RC	189	(Lorenc-Grabowska and Gryglewicz 2007)
Silice	BB3	11	(Ahmed and Ram 1992)
Macroalgue C. lentillifera	BB3	49,26	(Marungrueng and Pavasant 2006)
Sépiolite	BB3	155,5	(Karagozogu et al. 2007)
Cendres volantes	BB3	128,2	(Karagozogu et al. 2007)
Talc	BB3	284	(Boyanin et al. 2017)
Chrysolite	BB3	169	(Boyanin et al. 2017)
Chitosane	OM	28,41	(Saha 2010)
Nanotubes de carbone	OM	44,16	(Zhao et al. 2013)
Biochar préparé à partir de fumier de poulet	OM	39,47	(Yu et al. 2018)
Poudre de graines de citrouille aminée	OM	200,3	(Subbaiah and Kim 2016)
Cendres résiduelles	OM	3,618	(Mittal et al. 2007)
Soja déshuilé	OM	16,664	(Mittal et al. 2007)
Pelure de banane	OM	21	(Annadurai et al. 2002)
Pelure d'orange	OM	20,5	(Annadurai et al. 2002)
Sporopollénine modifiée	OM	5,23	(Ayar et al. 2007)
Argile activée	OM	16,78	(Ma et al. 2013)
Poudre de charbon ultrafine modifiée	OM	18,52	(LIU et al. 2009)
Nanocomposite de maghémite/chitosane films	OM	29,41	(Yu et al. 2018)

IV. Adsorption multi-constituants

Dans la section précédente, nous avons mené une étude détaillée sur l'adsorption de quatre colorants (BM, RC, BB3 et OM) séparée sur deux adsorbants naturels : une argile et une biomasse de la région de Fès (*Cupressus sempervirens*). Or, les effluents industriels sont des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques et notamment plusieurs colorants. La suite de notre étude est consacrée à l'adsorption des mélanges de ces constituants en examinant l'influence de leurs compositions sur la capacité d'adsorption de ANF et CS car dans la plus part des cas, ces polluants existent réellement sous forme de mélanges dans les rejets industriels. Ces expériences ont été conduites dans les mêmes conditions expérimentales que celles adoptées pour l'adsorption des colorants seuls (monoadsorption) (Concentration initiale (BM) = Concentration initiale (RC) = Concentration initiale (OM) = 300 mg/L, Volume = 20 mL et Température = 25°C)

IV.1 Coadsorption en système binaire sur l'ANF et le CS

Dans cette partie de l'étude, les expériences de l'adsorption en système binaire sur l'argile naturelle (ANF) et la biomasse (CS) ont été réalisées en considérant deux mélanges de colorants, selon les combinaisons suivantes : le mélange (BM-RC) et le mélange (BM-OM). La quantification de la concentration de chaque colorant dans un mélange donné est déterminée à partir des droites d'étalonnages, préalablement établies à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible pour des longueurs d'onde maximales à 665 nm, 497 nm et 466 nm respectivement pour le BM, le RC et l'OM (figure IV-15) pour chacun d'eux, pour différents rapports de concentrations dans les deux mélanges.

Les résultats expérimentaux des études cinétiques et d'isothermes de coadsorptions des trois colorants sur les adsorbants (ANF et CS) ont été confrontés, respectivement aux modèles linéaires de cinétique du pseudo-premier et deuxième ordre, et aux isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et de Toth.

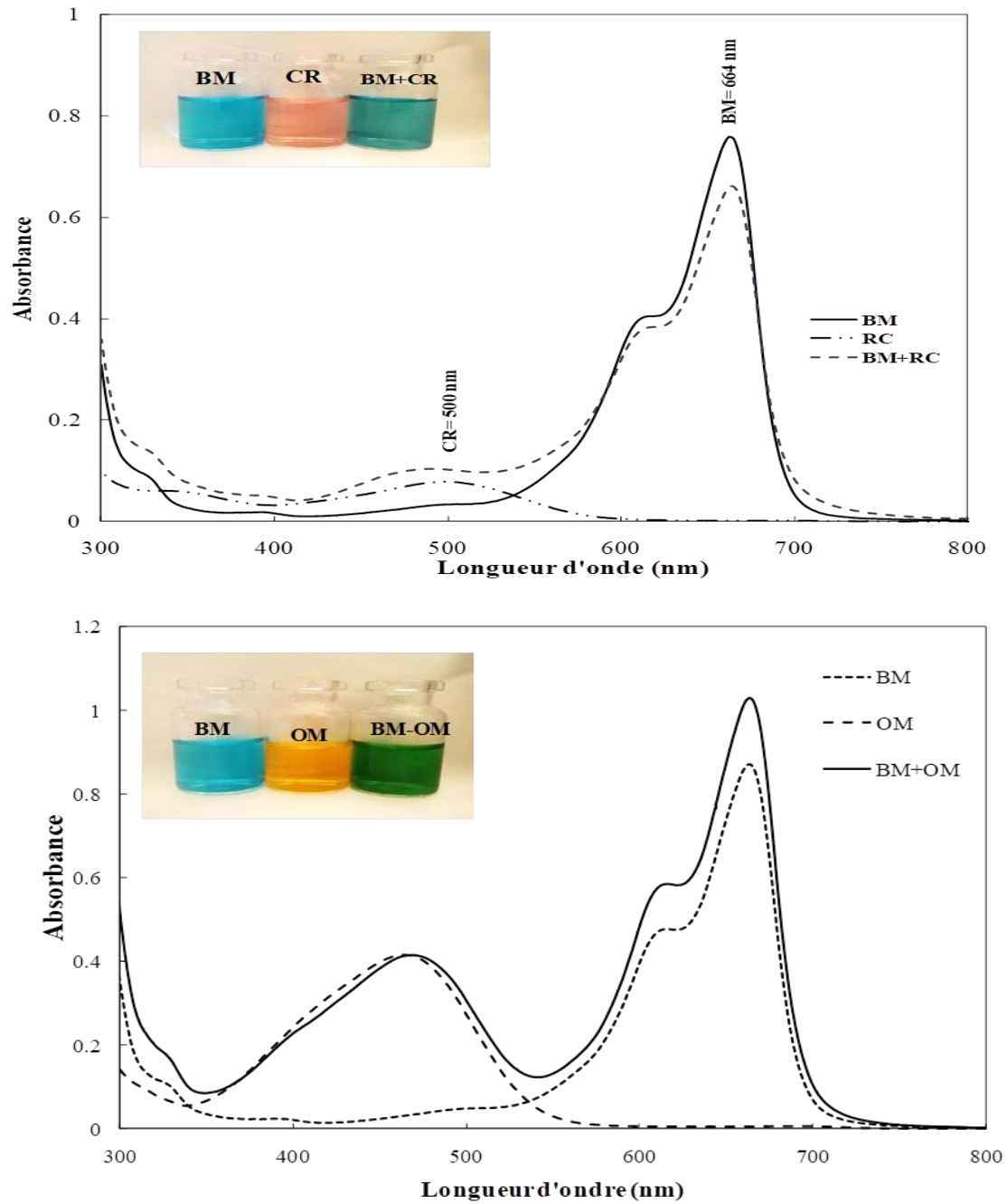


Figure IV- 15: Spectres UV-Visible des colorants BM, RC et OM séparés et mélangés en solution aqueuse

IV.1.1 Effet de la composition des colorants sur l'adsorption

Dans ce travail, nous avons mené des investigations pour élucider l'impact de la composition des colorants sur leurs coadsorptions en mode batch dans les systèmes binaire (BM-RC et BM-OM). Ces expérimentations ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes : les compositions des mélanges binaires ont été exprimées en termes de pourcentages massiques en colorants exprimés comme suit :(10%/90% ; 20%/80% ;

40%/60% ; 60%/40% et 80%/20%) pour les mélanges (BM-RC) et (BM-OM). La concentration en adsorbant ANF a été fixée à 10 g/L pour les deux mélanges (BM-RC et BM-OM) et celle de l'adsorbant CS a été fixée à 20 g/L pour (BM-RC) et 15 g/L pour (BM-OM); la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre de la coadsorption est de 180 min et la coadsorption des colorants a eu lieu à la température ambiante et au pH initial de la solution aqueuse de colorants.

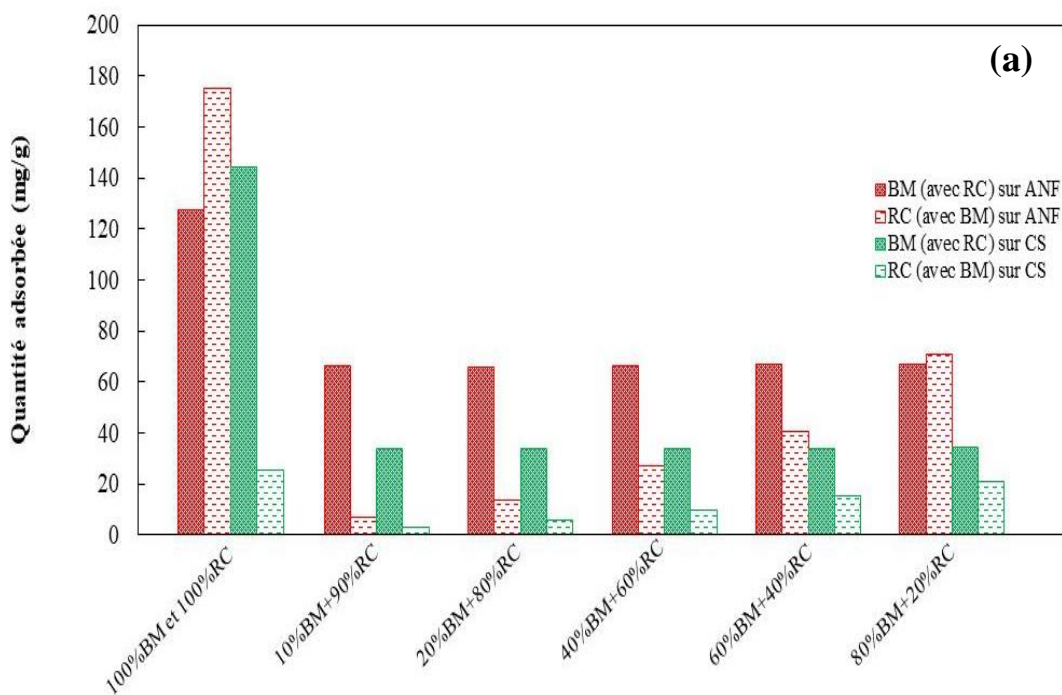
Les résultats obtenus ont été présentés sous formes d'histogrammes en fonction des compositions en colorants des mélanges étudiés et illustrés sur la figure IV-16 (a et b). Pour comparaison, les résultats de la monoadsorption des colorants (adsorption individuelle des colorants) ont été également présentés (figure IV-16 (a et b)). Il peut être rappelé que dans le cas du système simple, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre (q_e) pour l'ANF sont de 127,41 ; 175,2 et 91,6 mg/g et pour le CS sont de 144 ; 75 et 25,02 mg/g respectivement pour BM, OM et RC. On note par ailleurs que l'adsorbant ANF développe une très bonne affinité de rétention vis-à-vis des colorants BM et RC qui adsorbent mieux en comparaison avec le colorant OM, par contre l'adsorbant CS possède une très bonne affinité de rétention pour les colorants BM et OM, qui sont mieux adsorbés que le colorant RC. Cependant, dans le système binaire (BM-OM), la quantité de l'OM adsorbée par ANF est de 1,89 mg/g en présence de 10% en BM, elle passe à 35,87 mg/g pour une teneur de 80% en poids de BM, et pour la quantité adsorbée (q_e) par le CS elle est de 4,17 mg/g à 10% en BM dans le mélange binaire et elle passe à 53,65 mg/g pour une teneur de 80% en poids de BM. Ces résultats montrent que la quantité de l'OM co-adsorbée en présence de BM augmente significativement lorsque le pourcentage d'OM diminue dans le mélange binaire quel que soit l'adsorbant l'ANF ou le CS. Cependant, la quantité maximale de BM adsorbée en présence de l'OM reste constante pour toutes les compositions du mélange (BM-OM) et vaut 44,98 mg/g pour ANF et 33,07 mg/g pour CS (figure IV-16 (b)). De même pour le système binaire (BM-RC), la quantité de RC adsorbée à l'équilibre passe de 4,52 mg/g à 62,61 mg/g pour ANF, et de 3,9 à 38,62 mg /g pour CS lorsque la teneur de RC dans mélange binaire est abaissée de 80% à 20% en poids et par la même occasion, la capacité maximale de BM co-adsorbée avec RC est invariable quelle que soit la composition du mélange binaire et vaut 49,4 mg/g pour ANF et 24,9 mg/g pour CS (figure IV-16 (a)). Il paraît donc clairement que la coadsorption d'un colorant cationique (BM) en présence d'un colorant anionique (RC ou OM) est un processus sélectif du fait que la quantité de BM coadsorbée à saturation reste constante ($q_{e \text{ ANF}} = 49,4 \text{ mg/g}$ et $q_{e \text{ CS}} = 24,9 \text{ mg/g}$ en présence de RC et $q_{e \text{ ANF}} = 44,9 \text{ mg/g}$ et $q_{e \text{ CS}} = 33,07$

mg/g en présence d'OM) pour les différentes compositions étudiées. Simultanément, les quantités des colorants anioniques (RC ou OM) coadsorbées avec BM augmentent lorsque les concentrations en RC ou OM dans le mélange diminuent. Ces résultats sont concordants avec ceux trouvés sur une argile naturelle de la région d'Agadir (Bentahar et al. 2017). Cela a été interprété par l'existence d'interactions entre les molécules de BM et celles de RC ou de OM qui deviennent accentuées lorsque les concentrations en colorants anioniques augmentent dans le mélange binaire provoquant un effet d'inhibition pour la coadsorption de ces colorants en présence du BM.

Par ailleurs, les quantités des colorants adsorbées en mélanges binaires mesurées à l'équilibre sont nettement inférieures à celles obtenues pour chacun d'eux en système monoconstituant simple (monoadsorption) sur le solide. Cette diminution de la quantité coadsorbée de chaque colorant en mélange binaire indique que les deux colorants s'influencent mutuellement au cours de leurs coadsorptions, puisque les sites d'adsorptions initiaux existants sur le matériau adsorbant ne sont pas totalement occupés. A titre d'exemple, pour le mélange (80% de BM+ 20% de l'OM), les pourcentages d'occupations des sites initiaux de l'adsorbant (ANF) sont de $(44,98 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g} / 127,41 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}) \cdot 100 = 35,3 \%$ pour BM et de $(35,87 \text{ mg}_{\text{OM}}/\text{g} / 91,6 \text{ mg}_{\text{OM}}/\text{g}) \cdot 100 = 39,1 \%$ pour l'OM, et les pourcentages d'occupations des sites de l'adsorbant (CS) de $(33,07 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g} / 144 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}) \cdot 100 = 23 \%$ pour le BM et de $(53,65 \text{ mg}_{\text{OM}}/\text{g} / 75 \text{ mg}_{\text{OM}}/\text{g}) \cdot 100 = 71,5 \%$ pour l'OM. La quantité totale des deux colorants adsorbées à l'équilibre ($q_{e \text{ ANF}}(\text{BM}) + q_{e \text{ ANF}}(\text{RC})$ et $q_{e \text{ CS}}(\text{BM}) + q_{e \text{ CS}}(\text{RC})$) est de $(49,42 + 62,61 = 112,03 \text{ mg/g} < 127,41 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}$ et $24,9 + 38,62 = 63,52 \text{ mg/g} < 144 \text{ mg}_{\text{BM}}/\text{g}$ respectivement pour l'ANF et le CS) pour le mélange (BM- RC) et celle du mélange (BM-OM), ($q_{e \text{ ANF}}(\text{BM}) + q_{e \text{ ANF}}(\text{OM})$), est de $(35,87 + 44,98 = 80,85 \text{ mg/g} < 127,41 \text{ mg/g})$ et $q_{e \text{ CS}}(\text{BM}) + q_{e \text{ CS}}(\text{OM})$, est de $(33,07 + 53,65 = 86,72 \text{ mg/g} < 144 \text{ mg/g})$, qui montrent que l'occupation de sites présents initialement d'adsorptions sur les bioadsorbants (ANF et CS) n'est pas atteinte, à cause de leur compétitivité sur des sites d'adsorptions qui sont identiques.

En général, dans le processus d'adsorption des mélanges, trois types d'effets possibles entre adsorbats peuvent être considérés : synergisme, antagonisme et interactions mutuelles entre adsorbats. Dans notre cas, les interactions entre le BM et RC ou OM sont à écarter car les positions des bandes de ces colorants dans leurs spectres UV-visible individuels apparaissent aux mêmes positions dans le spectre de leurs mélanges (BM-RC et BM-OM) (voir figure IV-15). Les résultats montrent également qu'il n'y a pas synergie entre les deux colorants en mélanges binaires étant donné qu'ils subissent des diminutions importantes de leurs quantités

adsorbées à l'équilibre lorsqu'ils sont coadsorbés (effet de diminution d'adsorption nettement visible pour des compositions équimolaires 50%BM/50%RC et 50%BM/50%OM, voir figure IV-16 (a, b)). En conséquence, il est probable que c'est l'effet d'antagonisme qui est mis en jeu dans ce processus entre les deux colorants en système binaire, qui se traduit par une inhibition mutuelle des deux polluants lorsqu'ils sont simultanément adsorbés, traduisant une adsorption compétitive entre les deux colorants sur les sites d'adsorptions. Des effets semblables ont été obtenus pour l'adsorption en mélanges binaires des couples : colorants jaune 2G/rouge brillant K-2G, Pb^{2+} /MG (vert de malachite) sur différents adsorbants (Özer et al. 2010; Gao et al. 2010; Wang et al. 2007; Tubarik et al. 2008).



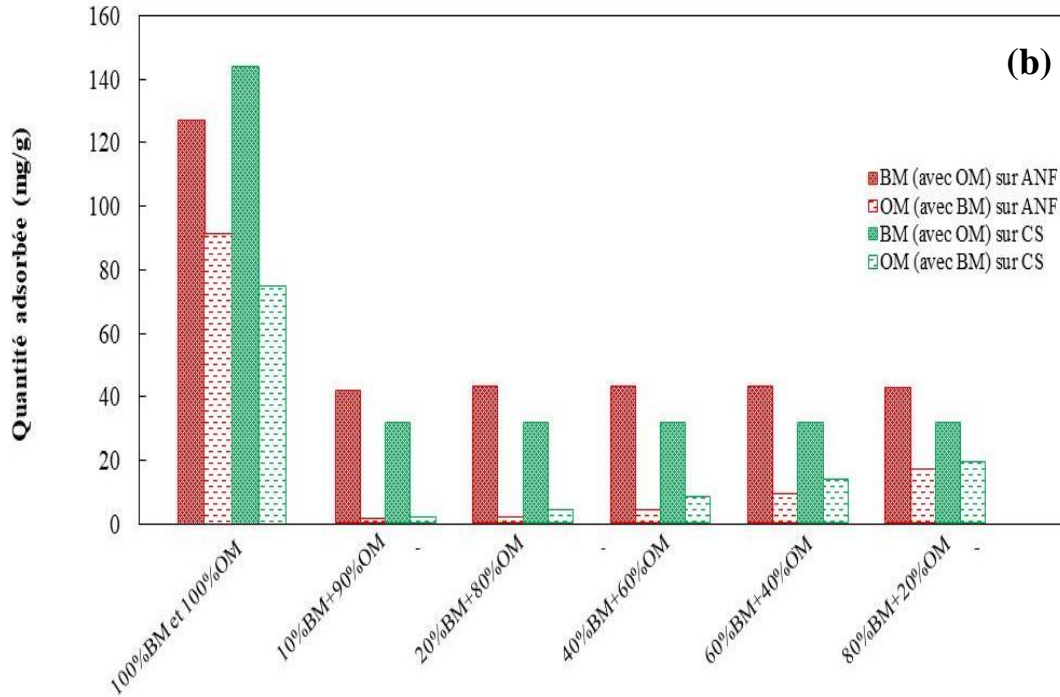
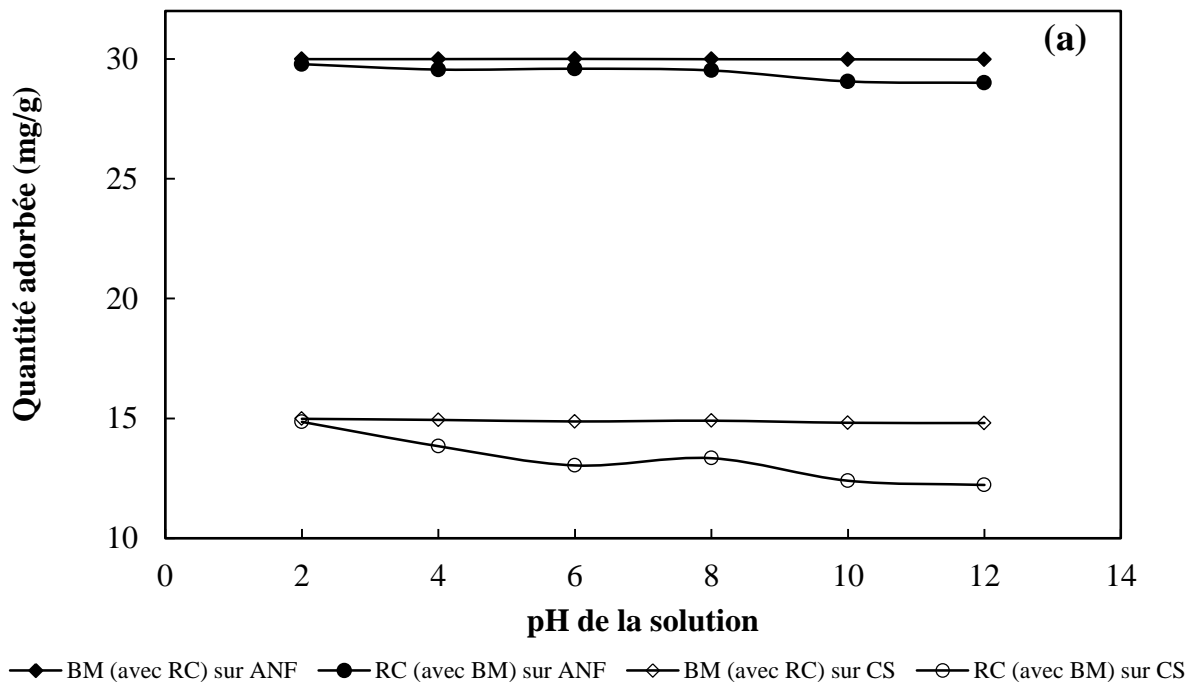


Figure IV- 16 : Effet du pourcentage de colorant sur l'adsorption de BM, RC et OM dans les systèmes simple et binaire (a) mélange (BM-RC) et (b) mélange (BM-OM) sur l'argile naturelle ANF et le cupressus sempervirens CS

IV.1.2 Effet de pH

L'effet du pH sur le comportement d'adsorption des colorants BM, RC et OM dans les systèmes binaires a été étudié en considérant une concentration en argile naturelle (ANF) de 10 g/L et en cupressus sempervirens (CS) de 20 g/L pour BM-RC et 15 g/L et pour BM-OM, une concentration initiale de colorant de 300 mg/L à 25 °C et une durée de coadsorption à l'équilibre de 180 min. L'influence de pH de tous les mélanges binaires sur l'adsorption des colorants sur l'ANF et le CS a été étudiée à des valeurs comprises entre 2 et 12 et la coadsorption a lieu à température ambiante. Les pourcentages massiques utilisés sont 50 % BM + 50 % RC et 50 % BM + 50 % OM. L'analyse par UV-visible de la concentration résiduelle de chaque polluant en système binaire, avant et après son contact avec l'adsorbant permet de calculer les quantités des colorants fixées par les adsorbants. Les résultats relatifs à la variation des quantités adsorbées (q_e en mg/g) à l'équilibre pour chaque colorant en fonction de pH de la solution sont représentés sur la figure IV-17 (a et b) pour les différents mélanges. Il peut être observé que la quantité adsorbée de BM reste presque constante avec l'augmentation du pH dans le cas de mélanges binaires de (BM-RC) (figure IV-17 (a)) et (BM-OM) (figure IV-17 (b)) pour les deux adsorbants (ANF et CS). L'adsorption maximale

se produit à pH = 8 avec une quantité adsorbée à l'équilibre de l'argile naturelle ANF à 29,98 mg/g pour BM en présence de RC, 28,13 mg/g pour BM en présence de l'OM et de cupressus sempervirens CS à 14,90 mg/g pour BM en présence de RC, 32,57 mg/g pour BM en présence de l'OM. De la même manière, nous avons mesuré les capacités d'adsorption suivantes : 29,52 mg/g et 13,34 mg/g pour RC en présence de BM, 17,73 mg/g et 17,42 mg/g pour OM en présence de BM pour ANF et CS respectivement. Par ailleurs, nous avons observé que les meilleures efficacités de coadsorption des colorants anioniques (RC et OM) pour les différents mélanges étudiés se produisent en milieu acide. Il en résulte une augmentation du nombre de sites chargés positivement à la surface de l'argile naturelle et du cupressus sempervirens à pH acide, et par conséquent une augmentation des attractions électrostatiques entre les sites chargés positivement et ceux chargés négativement de RC et OM (Vimonses et al. 2009; Fu et al. 2016)



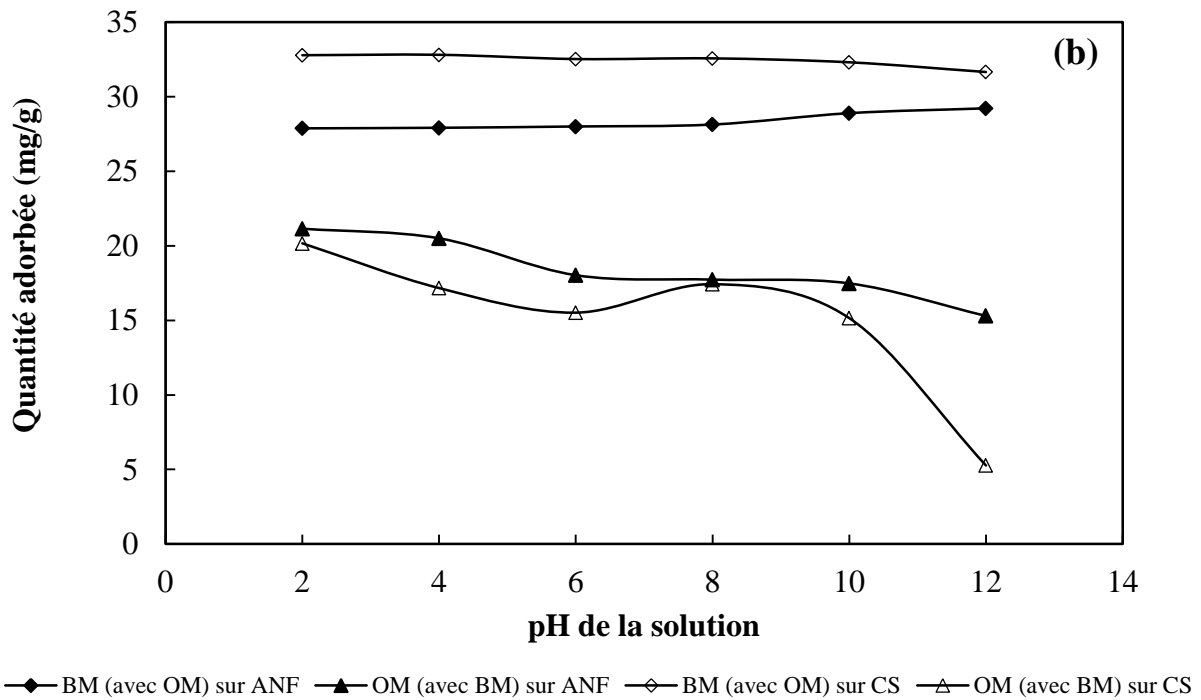
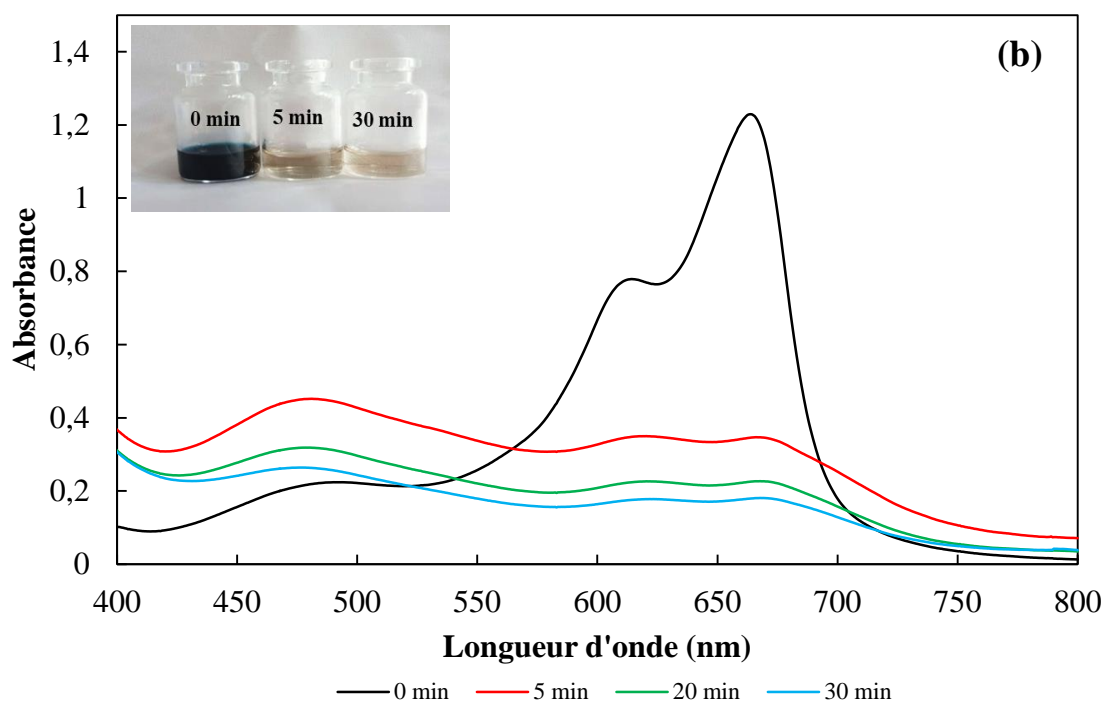
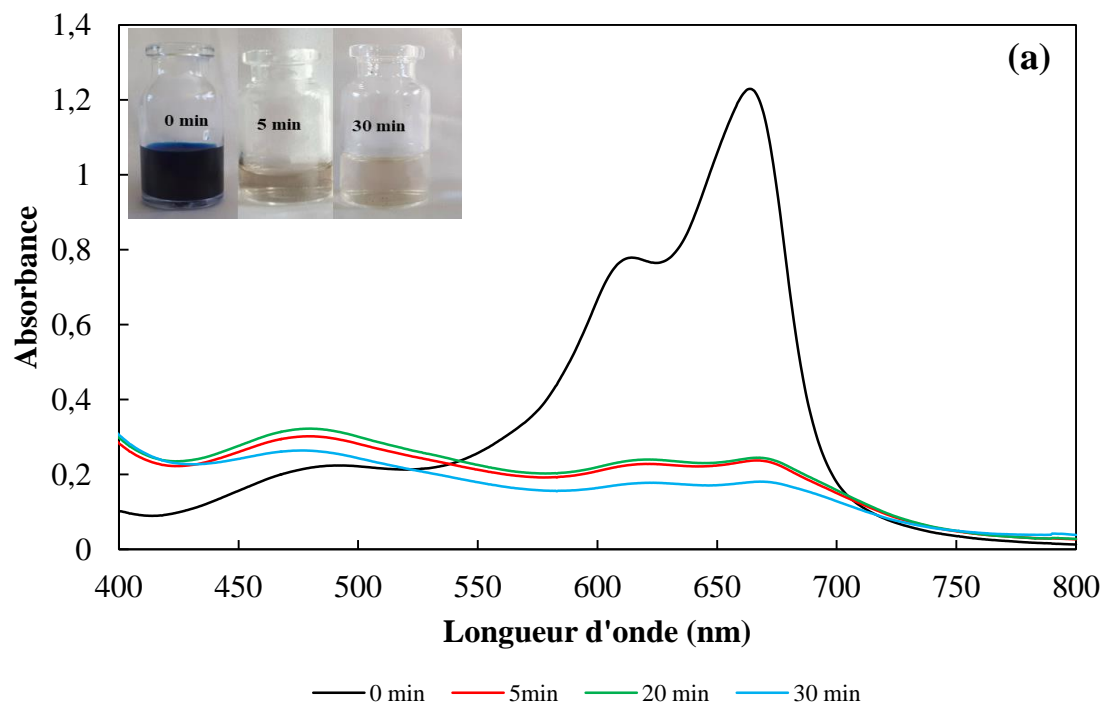


Figure IV- 17 : Effet du pH initial sur l'adsorption de BM, RC et OM sur l'argile naturelle (ANF) et le cupressus sempervirens (CS) en mélange binaire (a) BM-RC et (b) BM-OM. Conditions expérimentales : C_0 (BM) = C_0 (RC) = C_0 (OM) = 300 mg/L, dose de l'ANF = 0,2 pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM), temps de contact = 3 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$.

IV.1.3 Cinétique d'adsorption dans les systèmes binaires

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant des mélanges des colorants BM, RC et OM avec une concentration initiale de colorants de 300 mg/L et à un pH initial de la solution pendant 60 minutes d'adsorption à l'équilibre. Les pourcentages utilisés sont 50 % BM + 50 % RC, 50 % BM + 50 % OM.

Les courbes des figures IV-18 donnent l'évolution des spectres UV-visibles des colorants en système binaire en fonction du temps d'adsorption.



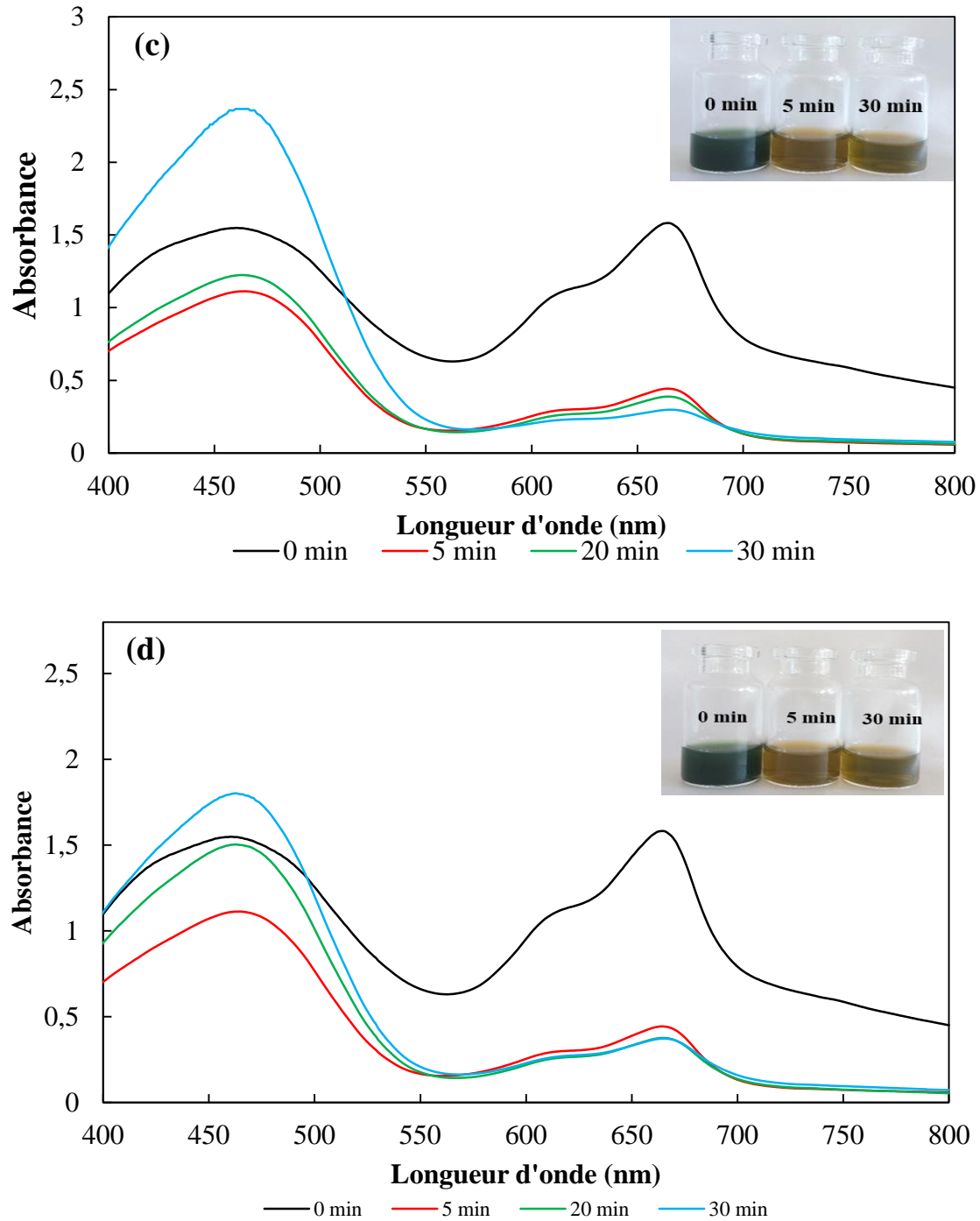


Figure IV- 18 : Variation des spectres d'absorption UV-Vis en fonction du temps pour les mélanges de BM-RC (a et b) et de BM-OM (c et d), pendant l'adsorption sur l'ANF (a et c) et le CS (b et d). Conditions expérimentales: C_0 (BM) = C_0 (RC) = C_0 (OM) = 300mg/L, dose de l'ANF = 0,2 pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM) temps de contact = 3 h, vitesse d'agitation = 200 tr/min et $T = 25^\circ\text{C}$.

La mesure d'absorption de chaque spectre à des longueurs d'onde maximales permet de calculer les quantités adsorbées de chaque colorant sur l'ANF et le CS (Figures IV-18). Les courbes de la figure IV-19 représentent les cinétiques d'adsorption des colorants en système

binaire (BM-RC et BM-OM) qui montrent que, l'adsorption se produit en deux étapes: une première rapide et une seconde plus lente. Pendant les premières minutes, plus de 90 % de la capacité d'adsorption de chaque colorant est atteinte. Au-delà, la vitesse d'adsorption devient plus lente pour atteindre l'équilibre après 5 minutes de contact.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des colorants BM, RC et OM dans les mélanges binaires, deux modèles cinétiques ont été utilisés, un modèle cinétique du premier ordre (Ho 2004) et un modèle cinétique du second ordre (Figures IV-19) (McKay et al. 1999).

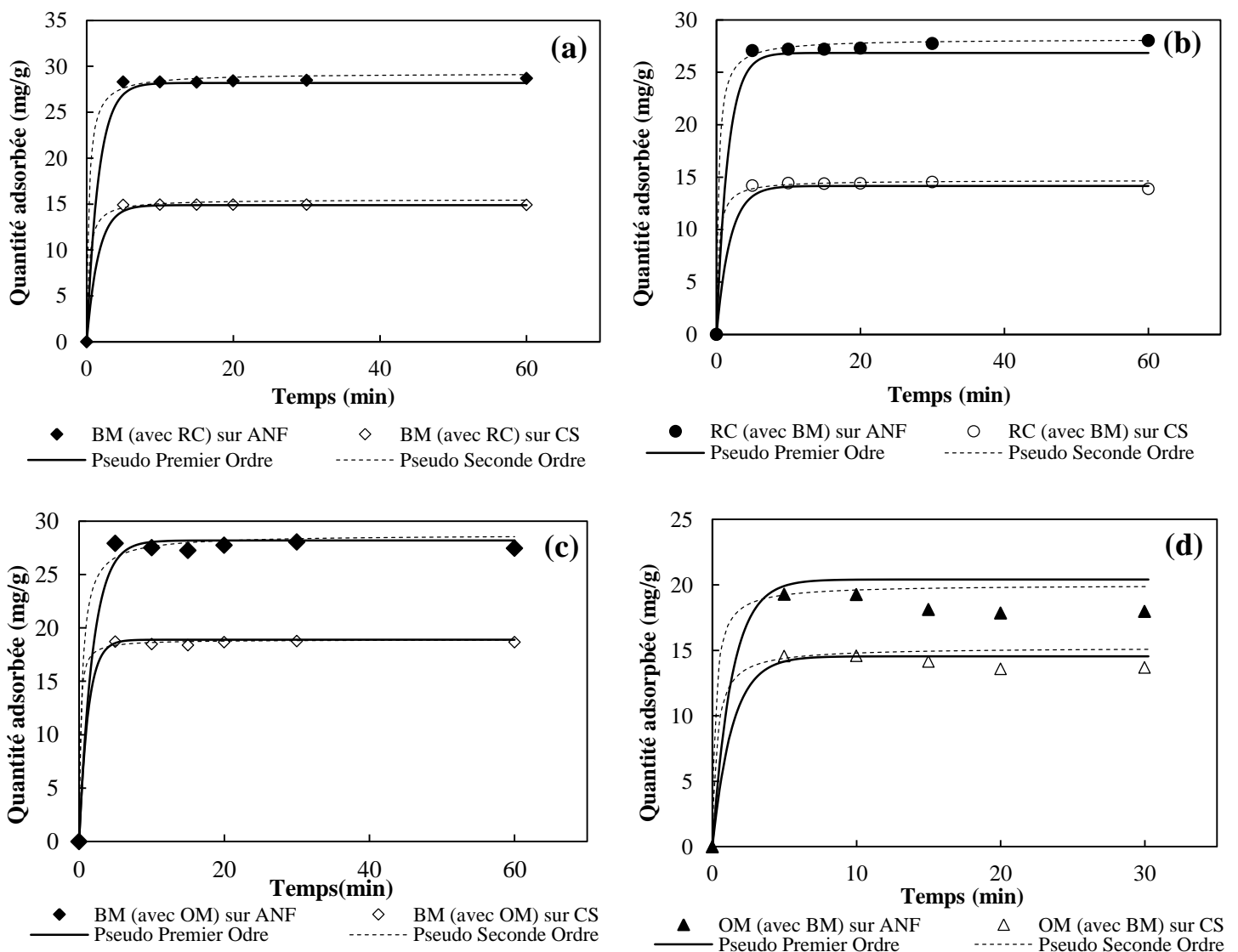


Figure IV- 19 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants dans des mélanges binaires (a-b) BM-RC et (c-d) BM-OM. Conditions expérimentales : C_0 (BM) = C_0 (RC) = C_0 (OM) = 300 mg/L, dose de l'ANF = 0,2 pour (BM-RC et BM-OM), dose de CS = 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM), Volume = 200 mL, et Température = 25°C.

Les différentes constantes qui apparaissent dans les modèles cinétiques du premier ordre et du second ordre (quantités adsorbées (q_e), les constantes de vitesses d'adsorption du pseudo-premier et second ordre (k_1 et k_2) et les coefficients de régression R^2) ont été déterminées et les valeurs correspondantes sont consignées dans le tableau IV-9.

Il peut être constaté que les valeurs de R^2 , tirées de ces modèles sont faibles dans le cas du modèle de Pseudo Premier Ordre. En plus, les quantités théoriques adsorbées à l'équilibre (q_e) dans le cas de la coadsorption en présence des systèmes binaire ne correspondent pas à celles déterminées expérimentalement à la température d'adsorption de $T = 25$ °C. Cependant, les valeurs données par le modèle de pseudo-second ordre sont très proches des valeurs trouvées expérimentalement, à savoir les quantités théoriques adsorbées à l'équilibre (q_e) sont analogues à celles déterminées expérimentalement ($q_{e, \text{exp}}$) et les coefficients de régression R^2 sont très proches de 1 pour tous les mélanges ; ce qui confirme la validité de ce modèle. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs sur différents adsorbants (Mahmoudi et al. 2011; Mahmoudi et al. 2012; Mahmoudi 2015; Fu et al. 2016).

Tableau IV- 9 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption des mélanges binaires sur l'argile naturelle ANF et le cupressus sempervirens CS

		Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
		q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	K_1	R^2	q_e (mg/g)	K_2	R^2
ANF	BM (avec RC)	28,7	28,19	0,62	0,92	29,24	0,12	0,99
	RC (avec BM)	28,03	26,84	0,63	0,94	28,16	0,13	0,99
	BM (avec OM)	27,46	27,19	0,53	0,96	28,73	0,08	0,98
	OM (avec BM)	17,93	20,4	0,74	0,94	20	0,25	0,99
CS	BM (avec RC)	14,95	14,87	0,057	0,81	14,90	2,52	1
	RC (avec BM)	13,89	14,15	0,052	0,85	13,86	0,13	0,99
	BM (avec OM)	18,77	18,89	0,101	0,84	18,90	0,70	1
	OM (avec BM)	14,58	14,42	0,048	0,87	15,22	0,01	0,98

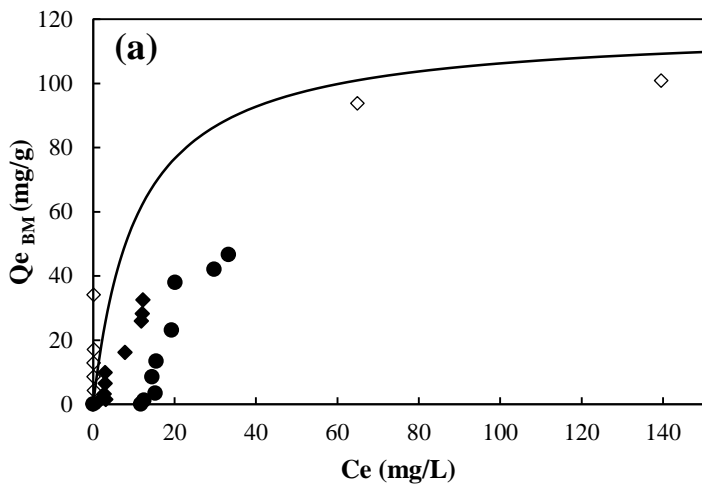
IV.1.4 Isotherme d'adsorption dans les systèmes binaires

Les isothermes d'adsorption ont été utilisées pour décrire le mécanisme d'adsorption des colorants BM, RC et OM sur l'argile naturelle et le cupressus sempervirens en mélange binaire (Shen et al. 2009). Quatre modèles dont Langmuir (Langmuir 1918) et les modèles de Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth (Haber and Weiss 1932) ont été étudiés en faisant

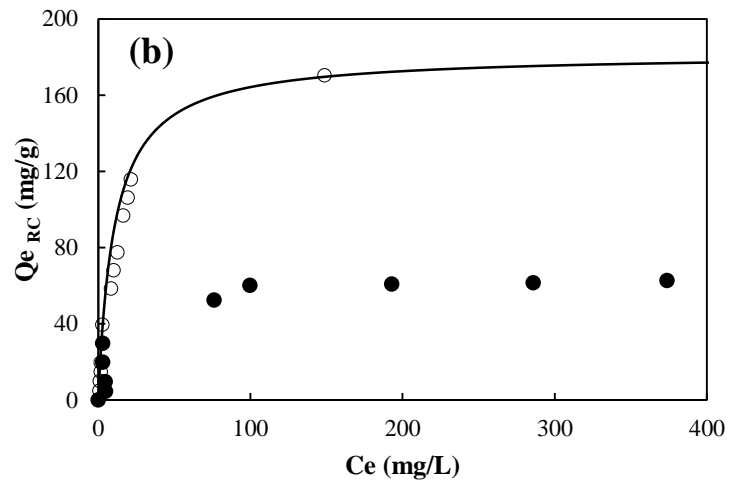
varier les concentrations initiales en colorants dans la gamme 0-1000 mg/L, avec une masse d'argile naturelle de 0,2 g pour les deux mélanges (BM-RC et BM-OM) et une masse de cupressus sempervirens de 0,4 g pour (BM-RC) et 0,3g pour (BM-OM). Les pourcentages massiques utilisés sont 50 % BM + 50 % RC et 50 % BM + 50% OM. La coadsorption a lieu à température ambiante pour une durée de 60 minutes et à un pH initial des solutions aqueuses des colorants. Les concentrations résiduelles (C_e) de chaque colorant (BM, OM et RC) sont calculées à partir de leurs spectres UV-vis aux longueurs d'onde correspondantes. La figure IV-20 (a, b, c, d, e, f) représente les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) de chaque colorant, dans les différents mélanges, en fonction de leurs concentrations résiduelles sur les adsorbants (ANF et CS). Il peut être constaté que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de chaque colorant en système binaire à température ambiante. Ceci indique que l'augmentation de ce facteur favorise la cinétique de diffusion des adsorbats à l'intérieur des pores des matériaux. Ainsi, pour le mélange binaire de (BM-RC), la quantité adsorbée (q_e) d'argile naturelle ANF est passée de 1,45 à 32,51 mg/g et de 4,52 à 62,61 mg/g, et la quantité adsorbée de cupressus sempervirens CS est passée de 2,24 à 49,92 mg/g et de 1,92 à 38,62 mg/g, respectivement pour BM et RC pour des concentrations initiales allant de 0 à 1000 mg/L. Pour le mélange binaire de (BM-OM), la quantité (q_e) de l'ANF est augmentée de 0,1 à 46,67 et de 1,26 à 35,88 pour BM et OM respectivement, et la quantité adsorbée sur le CS est augmentée de 3,26 à 66,08 mg/g et de 1,85 à 53,65 mg/g respectivement pour BM et OM.

Dans le cas du système simple pour l'adsorption des colorants séparés BM, RC et OM sur les adsorbants (ANF et CS), il a été remarqué que la corrélation des données expérimentales par les modèles isothermes non linéaires de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich et Toth a montré que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire les isothermes d'adsorption des monoconstituants BM, RC et OM (la figure IV-20) et par la suite les modèles de Freundlich, Dubinin Radushkevich et de Toth ont été exclus. En outre, la capacité d'adsorption maximale calculée par l'isotherme de Langmuir est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale de l'adsorption. Ces résultats montrent parfaitement que l'adsorption individuelle des colorants se produit en monocouche sur des sites énergétiquement équivalents. Selon les résultats de la figure IV-20, l'adsorption des colorants en système binaire suit des allures quasiment similaires à celles observées dans le cas de la monoadsorption. Nous estimons que la corrélation de différentes données cinétiques

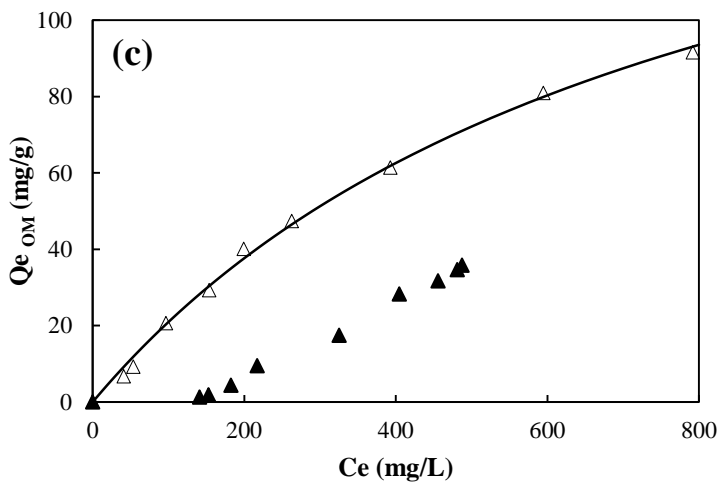
enregistrées en présence des mélanges binaires par l'isotherme de Langmuir demeure plausible.



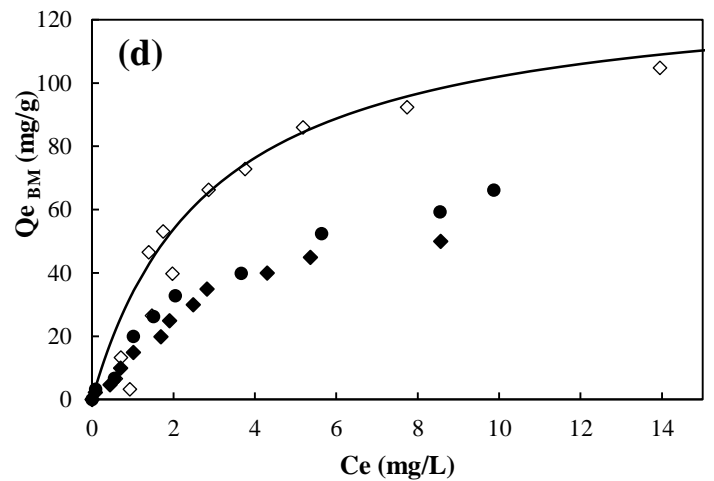
◇ BM seul ◆ BM (avec RC)
● BM (avec OM) — Modèle de Langmuir



○ RC seul ● RC (avec BM) — Modèle de Langmuir



△ OM seul ▲ OM (avec BM) — Modèle de Langmuir



◇ BM seul ◆ BM (avec RC)
● BM (avec OM) — Modèle de Langmuir

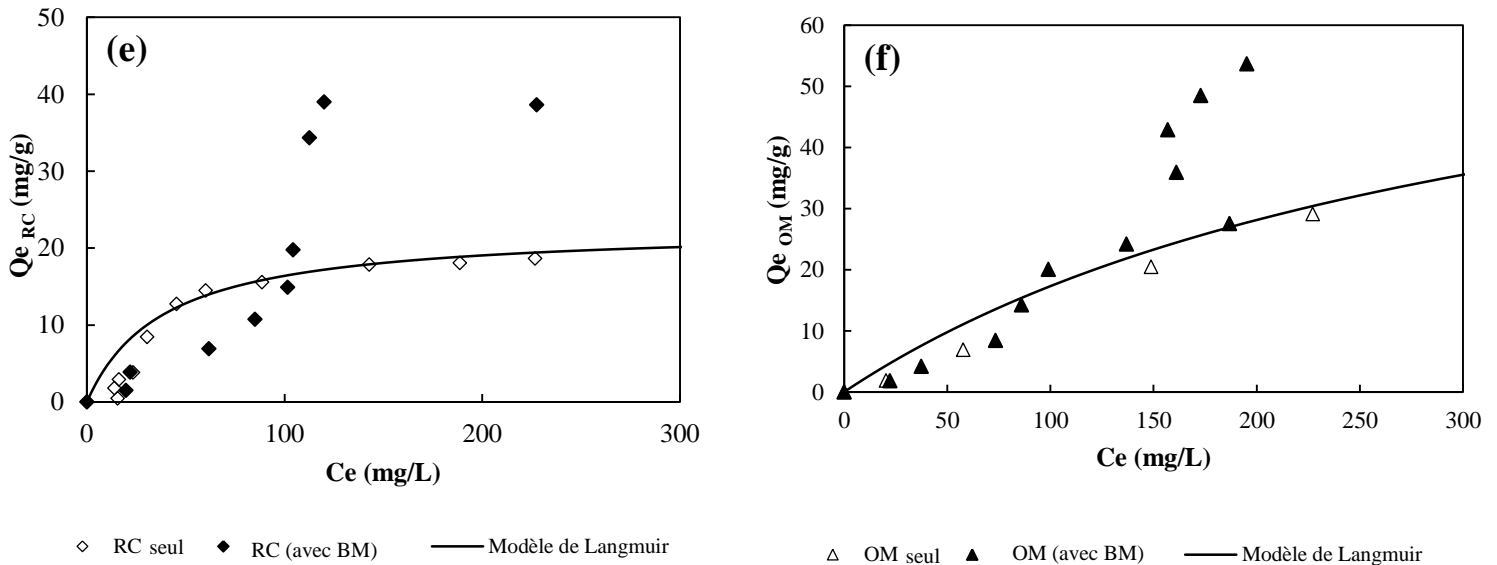


Figure IV- 20 : Adsorption à l'équilibre de (a-d) BM, (b-e) RC et (c-f) OM dans les systèmes simple, binaire sur l'argile naturelle ANF (a, b et c) le cupressus sempervirens (d, e et f)

Conclusion

Dans cette étude, la capacité d'adsorption de l'argile naturelle et le cupressus sempervirens et leurs affinités vis-à-vis de l'élimination des colorants BM, RC et OM dans des mélanges binaires ont été testées. Les résultats obtenus montrent que l'effet de la concentration initiale en colorants, de la dose d'adsorbant et du pH de la solution ont un effet positif sur l'adsorption de trois colorants dans les mélange binaires. L'étude cinétique montre que la cinétique du pseudo second ordre est mieux décrite pour l'adsorption de BM, RC et OM avec des coefficients de corrélation proches de 1. Les isothermes d'adsorption pour le système simple sont mieux ajustées par l'isotherme de Langmuir. Sur la base des résultats obtenus dans ce travail, nous pouvons conclure que les deux matériaux l'argile naturelle et le cupressus sempervirens de la région de Fès peuvent être considéré comme des bons matériaux pour l'élimination des colorants BM, RC et OM dans les mélanges binaires, en raison de leur disponibilité, de leur efficacité et aussi de leur faible coût. Tous les résultats obtenus sont encourageants et peuvent être poursuivis pour une éventuelle application à l'échelle semi pilote.

Chapitre V : Élimination des colorants par adsorption sur colonne à lit fixe

Le chapitre V a pour objectif d'étudier la capacité de bioadsorption en systèmes simple et binaire vis-à-vis de l'élimination des colorants cationiques le Bleu de Méthylène et le Bleu Basique 3 et des colorants anioniques, le Rouge Congo et l'Orange Méthyle dans un réacteur dynamique conçu et installé au Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME). Nous avons cherché à tester la validité de l'impact de divers paramètres opérationnels, tels que la concentration initiale en colorant et la dose d'adsorbant dans le but d'optimiser le processus d'adsorption continue. Les données expérimentales ont été ajustées par les modèles mathématiques de Thomas et Yoon-Nelson pour modéliser les courbes de percée pour chaque colorant en traitant l'influence des conditions opératoires mentionnées ci-dessus sur la capacité d'adsorption des colorants par le bioadsorbant (CS).

I. Adsorption en mode continu des systèmes simples par le cupressus sempervirens

Afin d'évaluer l'efficacité des cônes de cupressus sempervirens pour la biosorption des colorants en mode continu, des expériences sur colonne ont été réalisées. Les courbes de percée sont exprimées en termes de concentration normalisée, définie comme le rapport entre la concentration de colorant de l'effluent et la concentration de colorant de l'influent (C_{ef}/C_{in}), en fonction du temps (t).

I.1 Etablissement des courbes de percée-Aspect théorique

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonnes à lit fixe est basé sur des considérations hydrodynamiques et physicochimiques tenant compte d'un certain nombre de paramètres influant tels que le débit du fluide, le temps de séjour, la concentration du colorant, l'affinité adsorbant-adsorbé et la granulométrie de l'adsorbant, etc. Pour décrire l'adsorption d'un soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre la phase liquide (mobile) et la phase solide (fixe) en supposant que le lit est uniforme, le débit volumique et la concentration en adsorbé sont uniformes pour la phase liquide, qu'il n'y a pas de changement de phase, que l'énergie d'adsorption est négligeable et enfin qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La capacité d'adsorption est évaluée dans les conditions dynamiques. A l'instant t_0 , l'effluent à traiter est introduit à débit connu sur le solide contenu dans une colonne et la concentration en sortie du réacteur permet d'obtenir la courbe de percée ($C_i/C_0 = f(t_i)$) pour $t_0 = 0 \leq t_i \leq t_a$ représentée sur le figure ci-dessous, avec t_a la durée de l'équilibre adsorption.

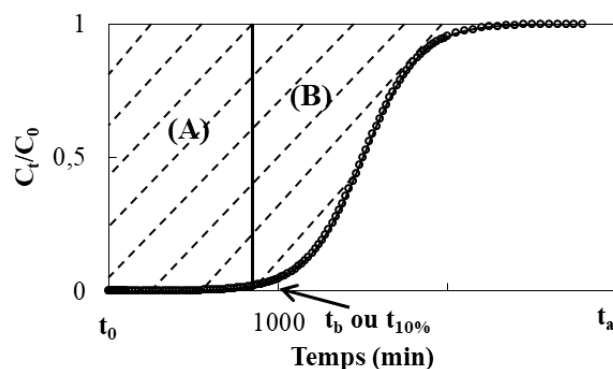


Figure V- 1: Courbe de percée lors d'une adsorption sur colonne à lit fixe (Zaitan, thèse 2005)

Dans l'adsorption sur colonnes à lits fixes, le temps de percée (t_b ou $t_{10\%}$) est le temps correspondant à la concentration de l'effluent en sortie de 10% par rapport à la concentration initiale C_0 (la valeur $C_i/C_0 = 0,1\%$). Le temps de percée totale (t_a ou $t_{100\%}$) est le temps nécessaire pour atteindre la saturation de solide (la concentration en entrée de la colonne est égale à la concentration en sortie de la colonne). Dans ce chapitre, pour évaluer les capacités d'adsorption, nous avons considéré le temps nécessaire pour que la concentration de l'effluent de sortie soit de 90% de la concentration initiale car la totalité (100%) de la quantité du soluté fixée est difficilement mesurable.

I.2 Choix du matériau alimentant la colonne et phénomène de colmatage

La technologie d'adsorption sur colonnes à lit fixe consiste à percoler la solution à traiter à travers un lit de matériau adsorbant dont les caractéristiques et la hauteur de couche doivent être adaptées à la nature, à la quantité d'effluent à traiter et au type d'adsorbant choisi. Dans le cas des effluents industriels, les matières en suspension (MES) sont généralement retenues dans les espaces intergranulaires sur la plus grande partie de la hauteur du lit. L'efficacité du procédé d'adsorption en mode continu repose essentiellement sur les propriétés hydrodynamiques de la colonne et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux adsorbants. Les solides retenus pour la présente étude ont été sélectionnés non seulement pour leurs capacités potentielles à fixer les colorants mais également pour leurs aptitudes à surpasser le phénomène de colmatage.

Selon plusieurs travaux cités dans la littérature, les matériaux adsorbants peuvent être caractérisés par différents paramètres dont les plus importants sont :

- La granulométrie qui est définie par la taille efficace (TE) et le coefficient d'uniformité (CU) ;
- La forme des grains qui sont classés selon un aspect anguleux (matériaux concassés), rond ou plus au moins plat. Il a été rapporté que l'accroissement de pertes de charges est plus faible avec des grains anguleux qu'avec des grains ronds. En effet, la porosité d'un lit de colonne à grains anguleux est plus élevée car les grains de ce genre s'imbriquent plus facilement les uns dans les autres que les grains ronds et laissent des sections de passage plus grandes.
- La friabilité qui influence le choix du matériau adsorbant caractérisée par une absence de production des fines particules au cours de la percolation des solutions à traiter et conduisant au colmatage en surface et en profondeur de la couche du lit de la colonne d'adsorption.

Les matériaux argileux font exception et sont généralement sujets de colmatage des tests préliminaires sur l'adsorption par colonne sur l'argile naturelle (ANF) de l'objet de cette étude ont donné lieu à des problèmes majeurs due au colmatage du réacteur (Sivarajasekar and Baskar 2015). C'est pourquoi dans le présent chapitre nous avons entrepris l'étude de l'adsorption dynamique sur colonnes à lit fixe pour tester la sorption des colorants étudiés uniquement sur le bioadsorbant (CS).

I.3 Détermination expérimentale des capacités d'adsorption

La réalisation d'essais d'adsorption sur colonne à lit fixe nécessite le contrôle de plusieurs paramètres afin d'avoir la reproductibilité des résultats expérimentaux et avant chaque test, nous avons procédé d'abord à l'étalonnage de la colonne (pression différentielle, débit, concentrations à blanc) ainsi qu'à l'étalonnage de la pompe péristaltique. La colonne utilisée est un tube en pyrex de 2 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de longueur. Un suivi de débit de sortie de la colonne alimentée est réalisé en permanence. Le contrôle du débit de sortie donne une indication du phénomène de colmatage (une diminution de ce débit indique un début de colmatage). L'échantillon (CS) est comprimé sous forme d'une pastille puis fragmenté pour obtenir des grains de l'ordre de 200 μm qui seront ensuite placés dans la colonne d'adsorption. Le remplissage de la colonne suit le même protocole pour tous les essais. L'échantillon est supporté en bas de la colonne par de la laine de verre et il est introduit graduellement pour avoir la hauteur de la couche de lit désirée. Des billes de verre ont été utilisées au-dessus de l'adsorbant pour bien le maintenir. Ensuite, on vibre la colonne de manière manuelle en la tapotant légèrement pour avoir un lit fixe et homogène et par la suite une homogénéisation de l'effluent dans le milieu. Cela permet d'avoir un arrangement régulier des grains et d'éviter d'avoir une destruction de la structure granulaire du matériau. Soigneusement refermée, la colonne est enfin placée dans le circuit pour l'exécution des expériences d'adsorption continue. L'alimentation de la solution de colorant à la concentration désirée se fait par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique de bas en haut. Les échantillons sont collectés à travers le tube de sortie à des intervalles de temps réguliers, puis ils sont filtrés afin de mesurer la concentration résiduelle en colorant dans le filtrat par spectrophotométrie UV-visible.

Les courbes de percée, exprimées en termes de concentration normalisée, définie comme étant le rapport entre la concentration de colorant de l'effluent et la concentration de colorant de l'influent (C_i/C_0), en fonction du temps (t), sont ainsi tracées.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la mesure expérimentale de quelques grandeurs de conception dans les systèmes à lit fixe, en l'occurrence les temps de percée à 10%, 50% et 90% de la saturation et les capacités d'adsorption ($q_{\text{exp}, t_{10\%}}$ et $q_{\text{exp}, t_{90\%}}$ en mg/g) des différents colorants par la biomasse (CS) aux temps de percée $t_{10\%}$ et $t_{90\%}$.

La quantité totale de soluté adsorbé par le lit fixe est déterminée en traçant la courbe de la concentration adsorbée $C_{\text{ads}} = C_0 - C_t$ en fonction du volume traité V . La quantité fixée est calculée par intégration numérique de cette courbe selon la formule suivante :

$$q_{\text{totale}} = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t_{\text{total}}} C_{\text{ads}} \cdot dt \quad (\text{Eq. V- 1})$$

Avec : F est le débit d'alimentation en mL/min ;

t_{total} (= t_e) est le temps nécessaire pour atteindre 90% de saturation de la colonne (min) ;

C_{ads} est la concentration adsorbée en mg/L.

Le rapport de la quantité adsorbée de colorant par la masse du lit (m_{CS} en g) donne la capacité de la sorption de la substance étudiée par masse de matériau adsorbant (q_{exp} en mg/g).

$$q_{\text{exp}} = \frac{q_{\text{totale}}}{m_{\text{CS}}} \quad (\text{Eq. V- 2})$$

Le tracé des valeurs du rapport C_t/C_0 en fonction du temps donne une courbe désignée par « courbe d'épuisement » des sites actifs de la colonne étudiée. On appelle la courbe de percée le tracé situé entre t_b et t_e .

La quantité totale (en mg) du colorant traversant le lit pour un temps défini est calculée par la formule suivante :

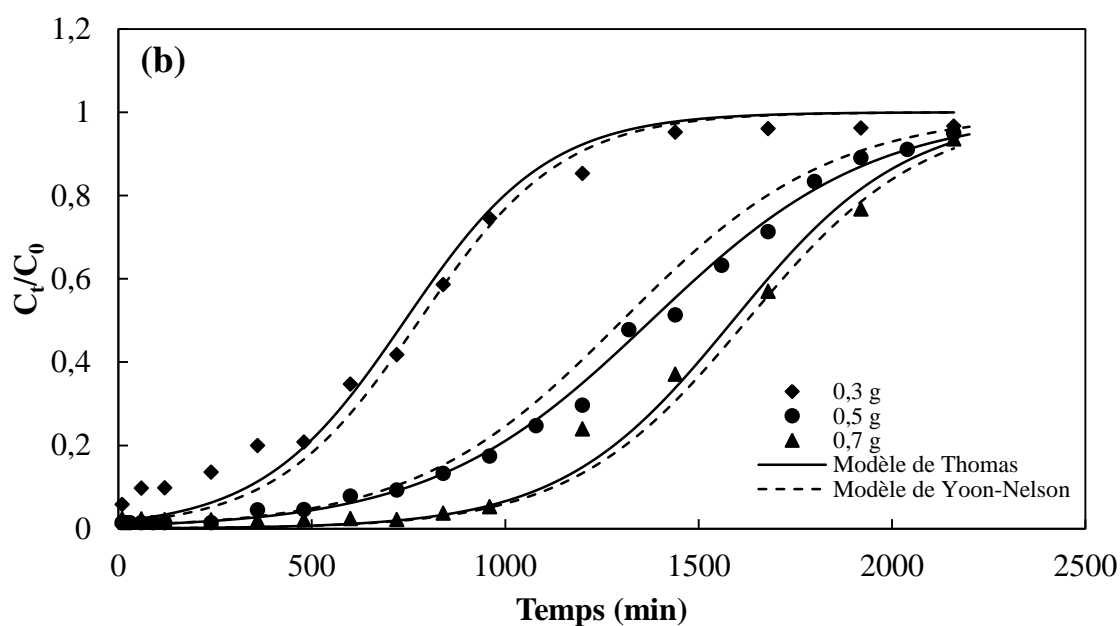
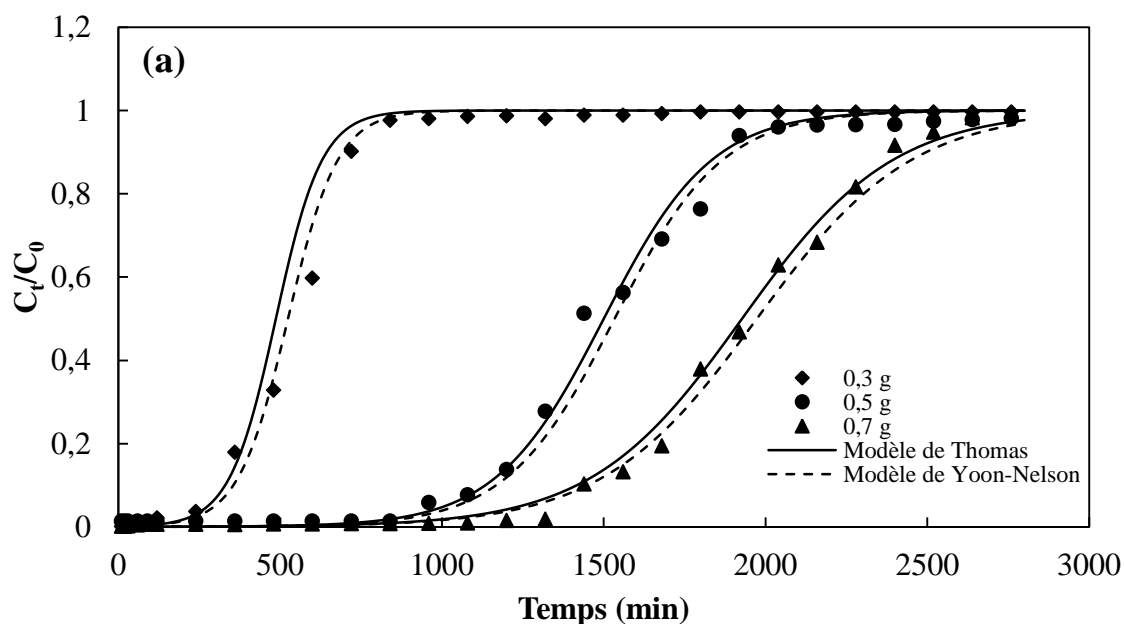
$$m_{\text{totale}} = \frac{C_0 \cdot F \cdot t_{\text{total}}}{1000}. \quad (\text{Eq. V- 3})$$

Dans le but d'entreprendre des modélisations cinétiques des courbes de percée dans les différentes situations expérimentales étudiées, nous avons jugé utile d'étudier l'effet sur les courbes de percée de certains paramètres opératoires d'adsorption en mode dynamique. Ces paramètres sont la masse de l'adsorbant (ou hauteur du lit) et la concentration initiale en colorant.

I.3.1 Effet de la dose d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant (CS) sur les différentes courbes de percée des colorants est étudié en laissant percoler une solution aqueuse de colorant de concentration initiale C_0 constante avec un débit faible constant en variant la masse d'adsorbant. On mesure la concentration C_t avec le temps t à la sortie de la colonne et lorsque la concentration $C_t = C_0$, on arrête l'expérience. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$.

Dans cette série d'expériences, la masse d'adsorbant a été varié à 0,3 ; 0,5 et 0,7 g ce qui est équivalent à des hauteurs de lit fixe respectivement de 0,46 ; 0,78 et 1,09 cm pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, un débit de l'effluent de 2 mL/min et une granulométrie de 200 μm . Les figures V-2 (a-b-c-d) représentent les courbes de percée de sorption, respectivement pour les colorants BM, RC, BB3 et OM, pour les différentes masses de lit considérées.



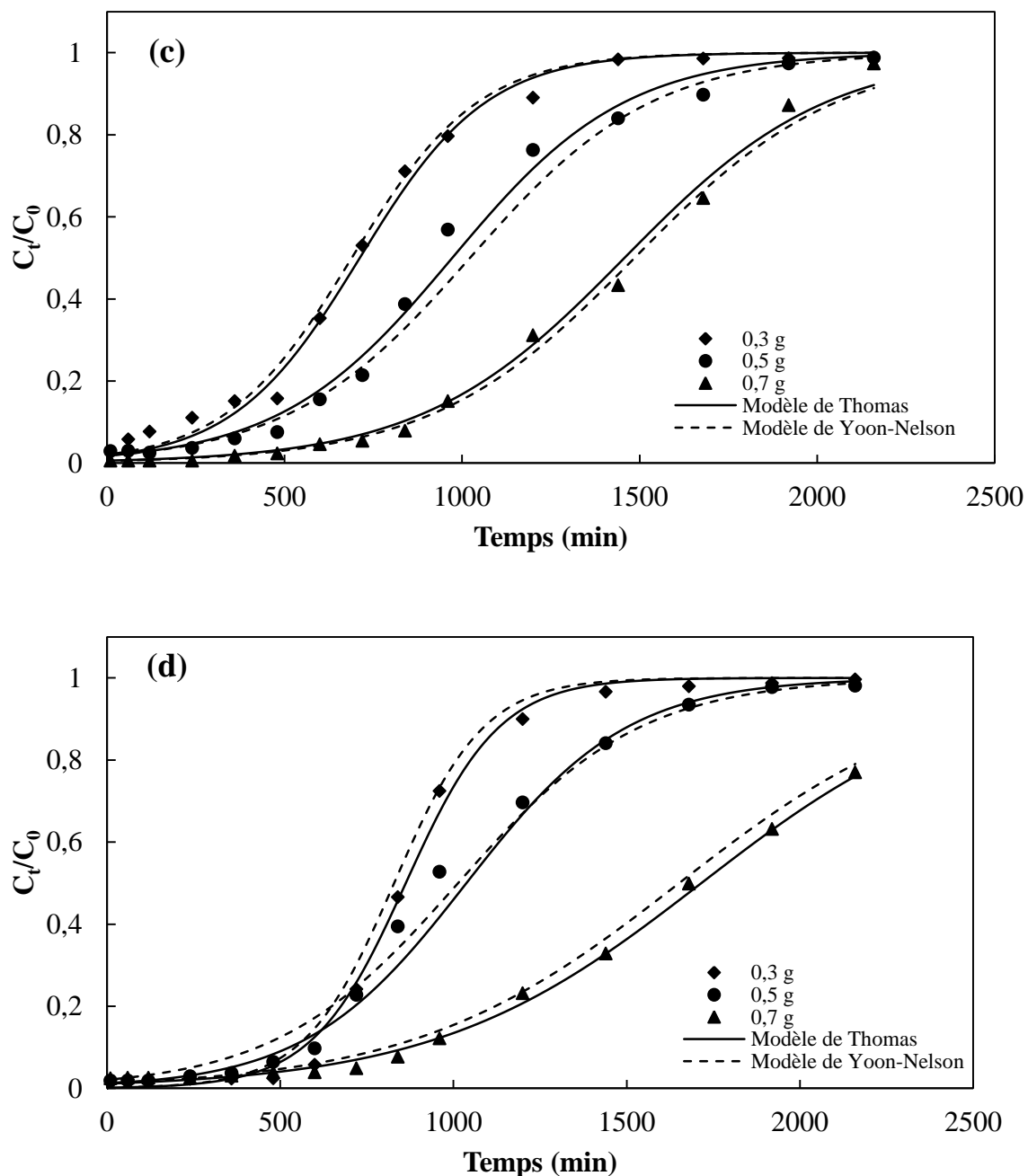


Figure V- 2 : Courbes de percée de (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM sur le cupressus sempervirens CS (concentration initiale de colorant : 50 mg/L, taille des particules : 200 μm , débit : 2 ml/min)

Comme on peut le constater et quelle que soit la masse d'adsorbant étudiée, les profils des courbes de percée sont globalement analogues pour les différents colorants et leurs allures sont toutes sous forme de « S ». L'allure de chaque courbe est caractérisée par l'existence de trois phases distinctes : la première phase caractérise la rétention totale du colorant, donc sa concentration à la sortie de la colonne est nulle. La deuxième phase qui caractérise l'instant

où le colorant (soluté) commence à apparaître dans la solution aqueuse indique le moment de l'échappement du colorant dans l'effluent à la sortie de la colonne ; dans cet intervalle de temps, la concentration du colorant est mesurable mais elle est toujours inférieure à la concentration initiale C_0 . La troisième phase de la courbe est caractéristique de l'équilibre d'adsorption du colorant (saturation du lit d'adsorbant en colorant).

Il peut être constaté, pour une même concentration initiale en colorant et un débit d'alimentation utilisés, qu'une augmentation de la masse d'adsorbant et donc la hauteur du lit fixe a pour effet un décalage des courbes de percée vers des durées d'adsorption plus élevées (décalage vers la droite) quel que soit le colorant considéré. Les temps de percée à 10, 50 et 90% de la saturation ($t_{10\%}$, $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$) et les quantités des colorants adsorbées au temps de saturation $t_{90\%}$ ($q_{exp, t_{90\%}}$) sont consignés dans le tableau V-1. On peut aisément remarquer que les temps de percée et de saturation augmentent en augmentant la masse d'adsorbant (et donc la hauteur du lit). Ainsi, les valeurs de $t_{10\%}$ sont de 300 ; 120 ; 240 et 480 min respectivement pour le BM, RC, BB3 et OM pour la masse de 0,3 g de (CS) et passent à 1080 ; 720 ; 840 et 600 min pour la masse de 0,5 g. Pour la dose de 0,7 g le temps $t_{10\%}$ est de 1440 min pour le BM ; de 960 min pour le RC ; 900 min pour le BB3 et 960 min pour l'OM. Le même décalage est observé pour les temps de percée $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$ avec l'accroissement de la masse de (CS). A titre d'exemple, les valeurs de $t_{90\%}$ sont de 720 ; 1260 ; 1200 et 960 min pour 0,3 g de (CS) et 2400 ; 2100 ; 2160 et 2880 min pour la dose de 0,7 g respectivement pour les adsorbats BM, RC, BB3 et OM. Lorsque la masse du lit est faible ou sa hauteur est réduite, il y a moins de sites actifs pour adsorber les colorants ce qui conduit à la saturation rapide du lit fixe et l'obtention des points de percée précoces. Inversement, les molécules des colorants ont plus de temps pour entrer en contact avec les sites actifs du cupressus sempervirens ; ainsi une meilleure efficacité d'élimination des colorants est obtenue (Zebedius et al. 2014). Ce qui fait lorsque la masse du lit est plus importante, les sites actifs de l'adsorbant sont davantage disponibles pour le processus de sorption, d'où des temps de percée plus longs et un volume d'eau traité plus important. D'autres part, le tableau V-1 montre également que les quantités des colorants adsorbées au temps de saturation $t_{90\%}$ augmentent avec la masse d'adsorbant (ou l'accroissement de la hauteur du lit fixe). Les quantités $q_{exp, t_{90\%}}$ sont, respectivement pour le BM, RC, BB3 et l'OM, de 176,91 ; 254,36 ; 237,49 et 215,63 mg/g pour la dose de 0,3 g ; de 300 ; 274,2 ; 304,14 et 223,4 mg/g pour la masse 0,5 g de (CS) et de 375,17 ; 299,19 ; 310,87 et 227,75 mg/g pour la dose 0,7 g. Cette évolution est justifiée par le nombre de sites réactifs vacants qui conduit à la progression de transfert entre la masse et le gradient de concentration

en favorisant la migration du soluté à la surface externe du sorbant et augmentent ces quantités de rétention.

Tableau V- 1 : Données expérimentales de l'influence de la masse d'adsorbant (CS) sur les courbes de percée des différents colorants.

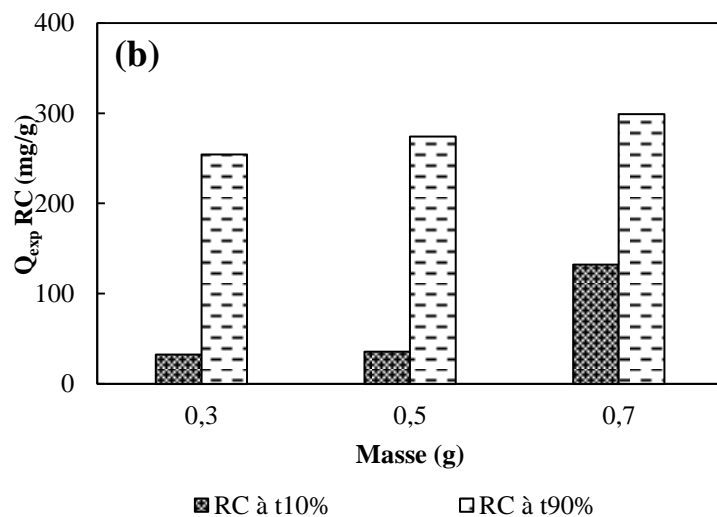
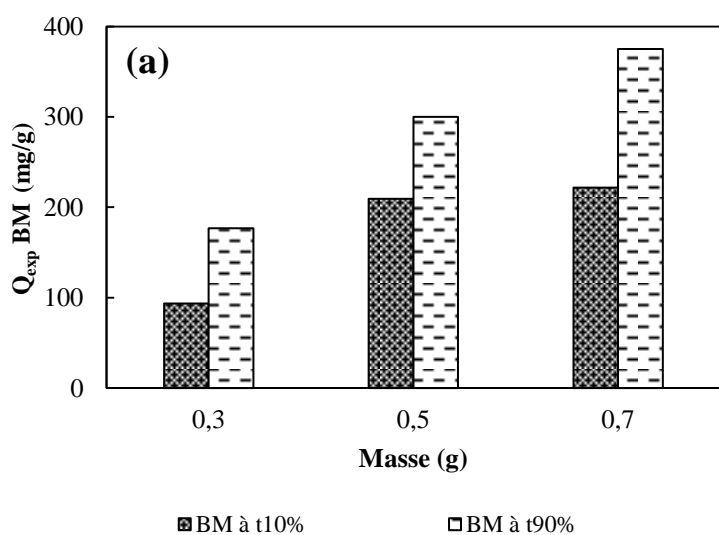
Colorant	Concentration en colorant (mg/L)	Débit (mL/min)	Masse d'adsorbant (g)	Hauteur (cm)	Capacité de sorption $q_{exp, 90\%}$ (mg/g)	$t_{10\%}$ (min)	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)
BM	50	2	0,3	0,46	176,91	300	540	720
			0,5	0,78	300	1080	1440	1920
			0,7	1,09	375,17	1440	1920	2400
RC			0,3	0,46	254,36	120	720	1260
			0,5	0,78	274,2	720	1380	1920
			0,7	1,09	299,19	960	1680	2100
BB3			0,3	0,46	237,49	240	720	1200
			0,5	0,78	304,14	840	1560	2100
			0,7	1,09	310,87	900	1620	2160
OM	0,3	0,46	215,63	480	720	960		
	0,5	0,78	223,4	600	1080	1680		
	0,7	1,09	227,75	960	1740	2880		

Il a été rapporté dans la littérature que les différentes phases d'adsorption des courbes de percée sont contrôlées vraisemblablement par deux mécanismes : transfert de l'adsorbat sur l'adsorbant par une diffusion du film de surface (diffusion externe) et une diffusion dans les pores du solide (diffusion dans la particule). Pour différencier les vitesses des deux étapes d'adsorption, nous nous sommes intéressés à mesurer les capacités d'adsorption, au temps de percée $t_{10\%}$ ($q_{exp,t10\%}$), des colorants par la biomasse (CS) pour la dose représentative de 0,5 g de (CS). Ces valeurs sont consignées dans le tableau V-2. Pour la discussion des résultats, les temps de percée et de saturation $t_{10\%}$, $t_{90\%}$ et les quantités maximales adsorbées au temps $t_{90\%}$ sont également reportées dans le même tableau. L'étape rapide d'adsorption, au cours de laquelle $\approx 50-78\%$ $\left(= \frac{Q_{exp,t10\%}}{Q_{exp,t90\%}} \times 100 \right)$ de la quantité adsorbée au temps $t_{90\%}$ sur le solide (CS), respectivement pour chaque colorant, est retenue dans un temps de l'ordre de 600 à 1080 min en fonction de la nature du polluant traité. Cette étape peut être contrôlée par un transfert de l'adsorbat sur l'adsorbant par diffusion extra granulaire à travers le film de surface (diffusion externe), alors que la deuxième étape est lente, au cours de laquelle 22-50 % de la quantité adsorbée à $t_{90\%}$ respectivement pour chaque colorant est retenue pendant 840 à 1080 min ($= t_{90\%} - t_{10\%}$) d'adsorption. Ce qui signifie qu'au-delà de ce temps, il devient de

plus en plus difficile pour les molécules des différents colorants de s'adsorber sur le matériau (CS). Cette étape peut être contrôlée principalement par la diffusion dans les pores du solide (diffusion dans les particules). Une comparaison graphique des capacités d'adsorption de percée et à saturation pour chaque colorant en fonction de la masse étudiée est proposée dans les figures V-3 (a – b – c – d).

Tableau V- 2 : Comparaison des capacités d'adsorption aux temps de percée et de saturation t10% et t90% des courbes de percée de BM, RC, BB3 et OM sur le (CS) pour la dose de 0,5g.

Colorant	Concentration en colorant (mg/L)	Débit (mL/min)	Masse d'adsorbant (g)	t _{10%} (min)	Capacité de sorption q _{exp, t10%} (mg/g)	t _{90%} (min)	Capacité de sorption q _{exp, t90%} (mg/g)
BM	50	2	0,5	1080	209,20	1920	300,00
RC				720	136,00	1920	274,20
BB3				840	159,22	2100	304,14
OM				600	113,51	1680	223,4



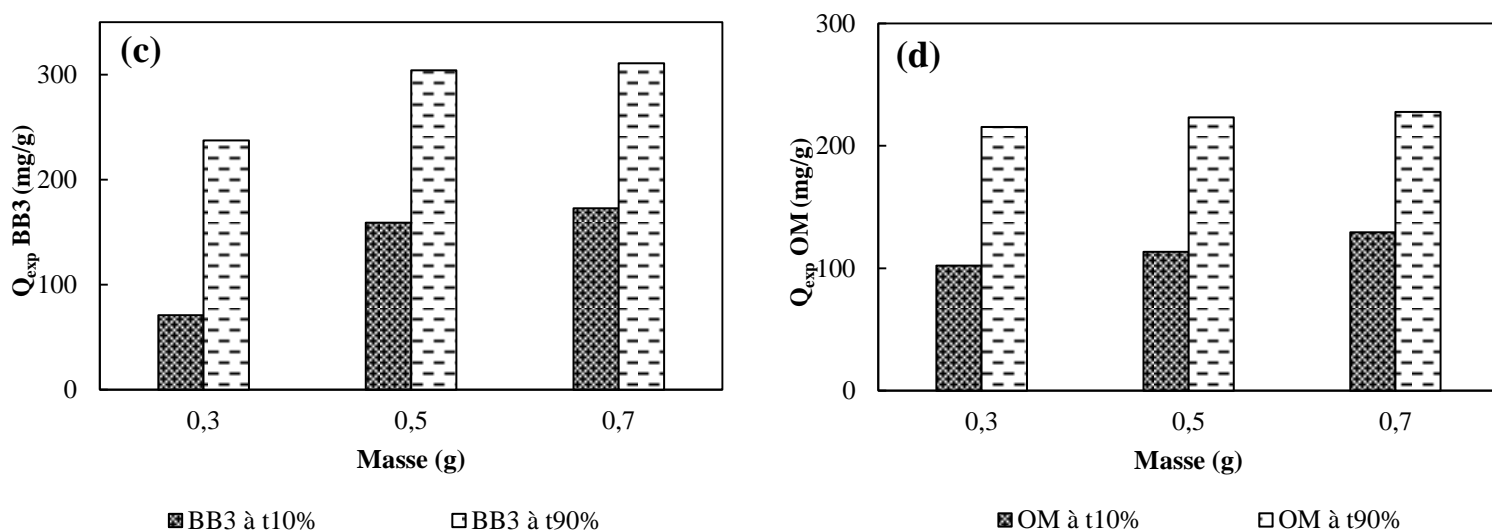


Figure V- 3 : Evolution des capacités d'adsorption de (CS) au temps de percée $t_{10\%}$ et à saturation $t_{90\%}$ en fonction de la masse étudiée (0,3 ; 0,5 et 0,7 g) : (a) BM ; (b) RC ;(c) BB3 et (d) OM

Les expériences d'adsorption réalisées sur le bioadsorbant (CS) à une concentration constante de 50 mg/L et un débit fixe de 2 mL/ min et à la température ambiante permettent de comparer les propriétés adsorbantes en mode dynamique en termes de capacités adsorbées ($q_{exp,t_{10\%}}$ et $q_{exp,t_{90\%}}$) et de temps de percée et de l'affinité du sorbant vis-à-vis de chaque colorant dans les mêmes conditions opératoires. D'après les figure V-3 (a-b-c-d), il s'avère que le cupressus sempervirens montre une plus grande capacité d'adsorption pour la dose de 0,5 g et que les affinités d'interactions entre les molécules des colorants et les sites réactifs d'adsorption sont classées comme suit : $q_{exp,t_{90\%}}(BB3) > q_{exp,t_{90\%}}(BM) > q_{exp,t_{90\%}}(RC) > q_{exp,t_{90\%}}(OM)$. Cependant le classement suivant : $q_{exp,t_{90\%}}(BM) > q_{exp,t_{90\%}}(BB3) > q_{exp,t_{90\%}}(RC) > q_{exp,t_{90\%}}(OM)$ a été trouvé pour la dose de 0,7 g et $q_{exp,t_{90\%}}(RC) > q_{exp,t_{90\%}}(BB3) > q_{exp,t_{90\%}}(OM) > q_{exp,t_{90\%}}(BM)$ pour la masse d'adsorbant de 0,3 g (Figures V-3 (a-b-c-d)).

Il ressort de cette partie de l'étude d'adsorption dynamique que bien que le cupressus sempervirens manifeste une structure mésoporeuse avec une surface spécifique peu élevée de l'ordre de 27,2 m²/g et un volume total de pores de 0,028 cm³/g, les résultats montrent l'intérêt potentiel de ce biomatériau naturel à faible coût dans le phénomène d'adsorption sur colonnes à lit fixe.

Plusieurs travaux portant sur l'adsorption dynamique de nombreux colorants sur des colonnes à lit fixe que ça soit sur des adsorbants émanant de la biomasse (Sivarajasekar et al. 2015, El Messoudi et al. 2016, Ahmad et al. 2012), des adsorbants naturels d'origine minérale

(Lezehari et al. 2012, Hadri, Thèse 2020) ou des composites (Azoulay et al. 2020) ont été entrepris ces dernières années. A la lecture des données de la littérature, toutes ces investigations ont montré que l'augmentation de la masse d'adsorbant a des effets positifs sur l'efficacité de l'élimination de ces polluants. En effet, les capacités d'adsorption à saturation et les temps de percée à 10% et de saturation à 100% augmentent avec la dose d'adsorbant. Le degré de rentabilité de rétention des colorants est fonction des conditions expérimentales. El Messoudi et al. (2016) ont utilisé la coquille de Jujube (JS) comme biosorbant agricole respectueux de l'environnement pour étudier l'élimination du Rouge de Congo (RC) des solutions aqueuses colorées dans un système de colonne à lit fixe en examinant l'effet de plusieurs paramètres tels que la hauteur du lit (2 ; 4 et 6 cm), le débit d'alimentation (2,8; 4,5 et 6,4 mL/min), la concentration du RC dans l'effluent (100 ; 200 et 300 mg/L) et la taille des particules (50 – 100 ; 100 – 315 ; et 500 – 1000 μ m). L'optimisation de l'ensemble de ces données expérimentales a montré que la capacité optimale d'adsorption du RC par l'adsorbant (JS) a été évaluée à 80,49 mg/g pour une concentration initiale de 100 mg/L, un débit d'alimentation de 2,8 mL/min, une hauteur de lit de 4 cm et une granulométrie de particules allant de 50 à 100 μ m. Les auteurs ont montré que les temps de percée et d'épuisement diminuent avec la diminution de la hauteur du lit de la colonne, l'augmentation du débit, de la concentration du RC dans l'effluent et de la taille des particules. Sur un adsorbant à base des graines de coton immatures activées à l'acide sulfurique (AIGHS), Sivarajasekar et al. (2015) ont obtenu des résultats similaires dans des conditions opératoires proches de celles employées dans l'étude mentionnée ci-dessus pour l'élimination du colorant Violet Basic 10 (BV10) en adsorption dynamique. Des rendements d'élimination de BV10 de 35,1 à 62,7 % ont été mesurés aux temps de percée $t_{10\%}$ de 65 et 205 min lorsque la hauteur du lit fixe de la colonne augmente de 5 à 7,5 cm pour un débit d'alimentation de 2,5 mL/min et une concentration initiale en BV10 de 200 mg/L. Simultanément, le temps de saturation $t_{100\%}$ est passé de 230 à 650 min avec un élargissement de la zone de transfert de masse (ZTM) étalée sur une surface de (3,59 – 6,85 cm) et due à une augmentation de la quantité d'adsorbant dans le lit fixe favorisant les interactions entre les molécules de BV10 et les sites réactifs du biosorbant (AIGHS). Tous ces résultats de la littérature corroborent nos résultats obtenus sur le cupressus sempervirens confirmant que ce bioadsorbant à coût faible est un matériau potentiel pour l'élimination par adsorption dynamique des colorants sélectionnés pour la présente étude : BM, RC, BB3 et OM. Ces avancées sont confirmées par les données expérimentales évoquées par de nombreuses études et illustrées dans le tableau V-3.

Tableau V- 3 : Comparaison des capacités d'adsorption maximales de différents adsorbants et le (CS) utilisés pour l'élimination quelques colorants.

Colorant	Adsorbant	Conditions opératoires	Capacité d'adsorption à saturation (mg/g)	Référence
Bleu de Méthylène	Cupressus sempervirens	Concentration initiale : 100 mg/L ; masse d'adsorbant : 0,5 g ; débit : 2 mL/min ; granulométrie : 200 μm	336,82	Présente étude
Rouge de Congo	Cupressus sempervirens	Concentration initiale : 100 mg/L; masse d'adsorbant : 0,5 g ; débit : 2 mL/min ; granulométrie : 200 μm	325,18	Présente étude
Rouge de Congo	Coquille de Jujube	Concentration initiale : 100 mg/L; hauteur du lit fixe : 4 cm; débit : 2,8 mL/min ; granulométrie : 50 - 100 mm	80,49	El Messoudi et al. 2016
Remazol reactive black	Charbon actif	Concentration initiale : 115 mg/L; hauteur du lit fixe : 7,5 cm; débit : 5 mL/min; granulométrie : 600 - 710 μm ; pH : 5	107	Al-Degs et al. 2009
Bleu de Méthylène	Matériau (MPW) 60% dattes/20% feuilles palmier/20% Ecorce de palmier	Concentration initiale : 20 mg/L à pH = 8,023 ; masse d'adsorbant : 80 mg ; débit : 1,5 mL/min	12,53	Azoulay et al. 2020
Orange de Méthyl	Matériau (MPW) 60% dattes/20% feuilles palmier/20% Ecorce de palmier	Concentration initiale : 20 mg/L à pH = 2 ; masse d'adsorbant : 90,38 mg ; débit : 1,5 mL/min	8,21	Azoulay et al. 2020
Bleu de Méthylène	Charbon actif de l'écorce de l'orange activé à H_3PO_4 (OPAC)	Concentration initiale : 0,21 mmol/L ; hauteur du lit fixe : 5,2 cm; masse d'adsorbant : 6 g ; débit : 11 mL/min; pH : 7.	281,5	Fernandez et al. 2014
Rhodamine B	Charbon actif de l'écorce de l'orange activé à H_3PO_4 (OPAC)	Concentration initiale : 0,21 mmol/L ; hauteur du lit fixe : 5,2 cm; masse d'adsorbant : 6 g ; débit : 11 mL/min; pH : 7.	469,4	Fernandez et al. 2014
Rouge de Congo	Déchet du thé (TW)	Concentration initiale : 50 mg/L; masse d'adsorbant : 10 g ; débit : 6,6 mL/min; pH : 6.	2,15	Faroughi- dahr et al. 2015
Bleu de Méthylène	Charbon actif des boues de papeterie	Concentration initiale : 100 mg/L ¹ ; masse d'adsorbant : 0,5 g ; débit : 5 mL/min ; taille des particules : 60 – 100 μm .	108,73	Li et al. 2011

Bleu de Méthylène	Paille de blé naturelle (NWS)	Concentration initiale : 120 mg/L; hauteur du lit : 8,5 cm, débit : 5,6 mL/min.	36,4	Ren et al. 2013
Bleu de Méthylène	Paille de blé modifiée chimiquement (MWS)	Concentration initiale : 120 mg/L; hauteur du lit : 8,5 cm, débit : 5,6 mL/min.	62,9	Ren et al. 2013
Bleu de Méthylène	Poudre de feuilles de phoenix (PFP)	Concentration initiale : 100 mg/L; hauteur du lit : 15 cm, débit : 8 mL/min.	152	Han et al. 2009

Par ailleurs, d'après les données du tableau V-2, il apparaît qu'au temps de percée $t_{10\%}$, $\left(\frac{209,2}{300} \times 100\right) \approx 70\%$ et $\left(\frac{159,22}{204,14} \times 100\right) \approx 78\%$ des sites réactifs de la surface de l'adsorbant sont saturés par les colorants cationiques respectivement BM et BB3 puis $\left(\frac{136}{274,2} \times 100\right) \approx 50\%$ et $\left(\frac{113,51}{223,4} \times 100\right) \approx 51\%$ des sites réactifs de la surface sont occupés par les colorants anioniques respectivement RC et OM. Comme on peut le constater aisément, l'adsorbant (CS) exhibe, au temps de percée $t_{10\%}$, la même capacité de sorption pour les colorants anioniques et manifeste des capacités beaucoup plus élevées pour les polluants cationiques dans les mêmes conditions expérimentales. La compréhension des mécanismes d'adsorption dynamique des colorants cationiques et anioniques a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années (Zhang et al. 2019, Azoulay et al. 2020, Mahmoudi et al. 2014, Ahmad et al. 2012) et se présente comme une étape essentielle pour l'optimisation des colonnes d'adsorption à lit fixe pour la décontamination des eaux usées industrielles des colorants cationiques et anioniques. En général, le mécanisme d'adsorption implique une interaction entre deux ions de charges opposées telle que les interactions dipôle-dipôle, la liaison hydrogène, la liaison chimique et l'échange d'ions, etc. Dans une étude récente, Azoulay et al (2020), ont tenté de proposer un mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et de l'orange de méthyl (OM) sur un matériau composite (MPW) à base de déchets de palmier comprenant 60% de noyaux de dattes (DS), 20% de feuilles de palmier (PL) et 20% d'écorce de palmier (PB). Le matériau (MPW) est composé de trois principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, en plus d'autres constituants mineurs tels que l'huile et les protéines (Mahmoudi et al. 2014). La cellulose et l'hémicellulose contiennent la majorité des groupements fonctionnels oxygénés qui sont les espèces hydroxyle, éther et carbonyle. Il a été montré que le matériau (MPW), de nature acide grâce à la présence des alcools, des hydroxydes phénoliques et des éthers, peut former des complexes avec les colorants par l'intermédiaire des réactions électrostatiques. Pour le BM, le mécanisme proposé par Azoulay et al est basé sur la formation de liaisons hydrogène de surface entre les atomes d'azote de BM et les entités (-

OH) à la surface de (MPW). Quant à l'OM, le mécanisme d'adsorption met en jeu des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de surface de (MPW) et les atomes d'azote du complexe [BM-MPW] ou éventuellement avec l'atome de soufre avec libération d'eau comme cela a été mentionné dans une étude antérieure (Ahmad et al. 2012). Dans une autre étude portant sur l'adsorption des colorants anioniques Reactive black 5 et Reactive red 239 sur un gel de silice modifié par des cations (CM-SG), Zhang et al (2019) évoquent un mécanisme d'adsorption impliquant normalement la liaison hydrogène, l'interaction électrostatique, les interactions π - π et l'adsorption sélective par les pores/taille (Yu et al. (2016), Khan et al. (2017), Jin et al. (2018)). Zhang et al ont montré qu'après modification cationique du gel de silice (SG), le potentiel Zeta du matériau CM-SG passe d'une valeur négative à une valeur positive nette sur la gamme de pH 3 – 12,6. Etant donné que les colorants réactifs ont de fortes charges négatives en solution, des interactions électrostatiques s'établissent entre les anions des colorants et les groupements quaternaires d'ammonium sur la surface d'adsorbant constituant ainsi le principal mécanisme d'adsorption (Li et al. 2009). En outre, le mécanisme basé sur la liaison hydrogène pourrait également être mis en jeu pour que la surface du solide CM-SG et les molécules des colorant réactifs contiennent tous deux des groupements fonctionnels de type amino et hydroxyle comme illustré dans la Fig. 8b de la référence (Zhang et al. 2019).

En termes d'économie et des capacités importantes d'élimination des différents colorants pour la dose de 0,5 g d'adsorbant (CS), cette masse a été sélectionnée pour les expériences d'adsorption continue exposant l'effet de la concentration initiale en colorant.

I.3.2 Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en colorants sur les différentes courbes de percée est étudié en laissant percoler les solutions aqueuses des colorants pour chaque concentration étudiée C_0 avec un débit faible constant et une masse d'adsorbant constante pour une taille granulométrique constante. On mesure la concentration C_t avec le temps t à la sortie de la colonne et lorsque la concentration $C_t = C_0$, on arrête l'expérience. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$.

Dans cette section de l'étude, trois concentrations initiales en colorant ont été utilisées : 10 ; 50 et 100 mg/L pour une masse d'adsorbant de 0,5 g (hauteur du lit fixe = 0,78 cm) et un débit de l'effluent de 2 mL/min et une taille granulométrique de 200 μ m. Les concentrations n'ont pas été choisies pour refléter les concentrations habituelles présentes dans la plus part

des industries et des eaux souterraines dans le monde, mais plutôt pour montrer le comportement et la performance du cupressus sempervirens (CS) pour la sorption des colorants BM, RC, BB3 et OM dans une colonne continue à lit tassé fixe. Les courbes de percée mesurées sur le solide (CS) pour les différentes concentrations initiales sont montrées dans les figures V-4 (a-b-c-d). Il est à noter que dans tous les cas, ces courbes présentent une allure semblable avec des fronts de percée faiblement étalés et pratiquement des pentes identiques. De manière analogue aux résultats obtenus avec l'effet de la dose d'adsorbant, l'allure de toutes les courbes de percée enregistrées dans la gamme de concentrations étudiées est de forme « S » avec la présence également des trois phases distinctes d'adsorption dynamique. Le processus d'adsorption des colorants n'a subi donc aucun changement en fonction de la concentration. Il peut être constaté, pour une même hauteur du lit fixe et un débit d'alimentation utilisés, qu'une augmentation de la concentration initiale en colorant a pour effet un décalage des courbes de percée vers des durées d'adsorption plus faibles (décalage vers la gauche) quel que soit le colorant considéré. L'augmentation de la concentration initiale du colorant accélère la percée avec un temps de saturation réduit par rapport aux faibles concentrations. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un gradient de concentration plus faible entraîne un transport plus lent en raison d'une diminution du coefficient de diffusion ou du coefficient de transfert de masse (Tamez Uddin et al. 2009). À mesure que la concentration de l'influent augmente, le taux de charge des colorants augmente et la force motrice pour le transfert de masse augmente. Des résultats similaires ont été cités dans la littérature (Han et al. 2007; Ahmad and Hameed 2010). Il paraît clairement donc que la concentration en entrée est un facteur important qui influence les performances des colonnes à lit fixe. L'ampleur de l'adsorption dépend de ce facteur en fournissant la force motrice appropriée pour le transport des molécules d'adsorbat vers le lit d'adsorbant (Liu et al. 2013).

Les paramètres de percée et de saturation ($t_{10\%}$, $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$) et les quantités des colorants adsorbées à saturation (q_{exp} , $t_{90\%}$) en fonction de la concentration sont consignés dans le tableau V-4. On peut aisément remarquer que les temps de percée diminuent en augmentant la concentration initiale. Ainsi, les valeurs de $t_{10\%}$ sont de 1320 ; 1080 ; 1500 et 1440 min respectivement pour le BM, RC, BB3 et OM pour la concentration de 10 mg/ L et passent à 1080 ; 720 ; 840 et 600 min pour la concentration de 50 mg/ L. Pour la concentration de 100 mg/ L, le temps $t_{10\%}$ est de 420 min pour le BM et le RC et de 360 min pour le BB3 et l'OM. De manière analogue, un décalage vers les faibles durées est observé pour les temps de percée et de saturation $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$ avec l'accroissement de la concentration initiale en colorant. A

titre d'exemple, les valeurs de $t_{90\%}$ sont, respectivement pour BM, RC, BB3 et OM, de 2040 ; 2460 ; 2450 et 2400 min pour la concentration de 10 mg/L et 1320 ; 1260 ; 1260 et 1320 min pour la concentration de 100 mg/L.

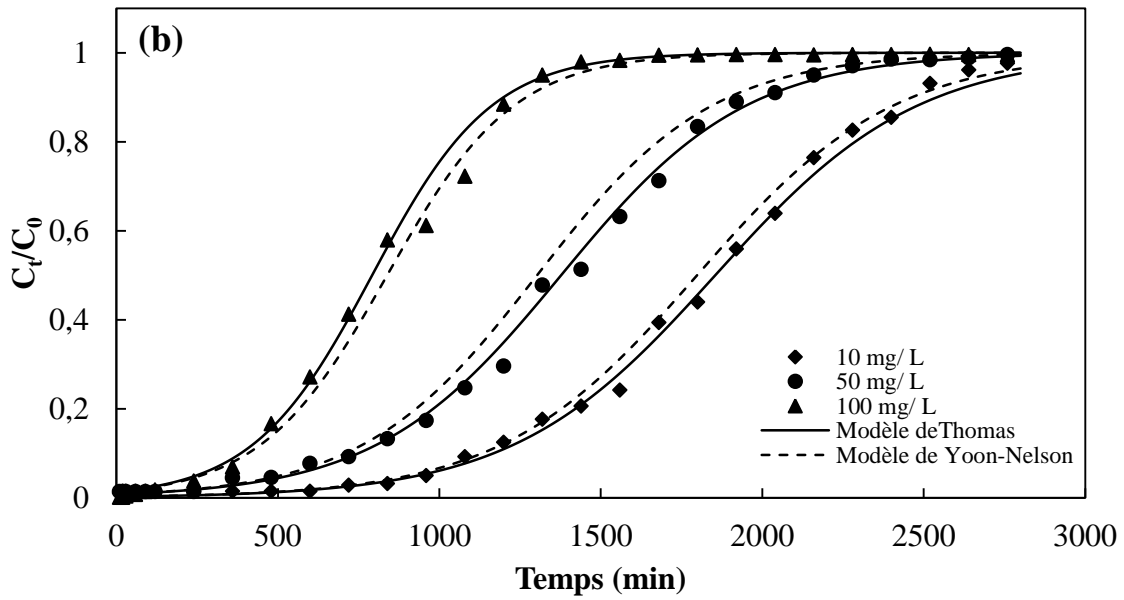
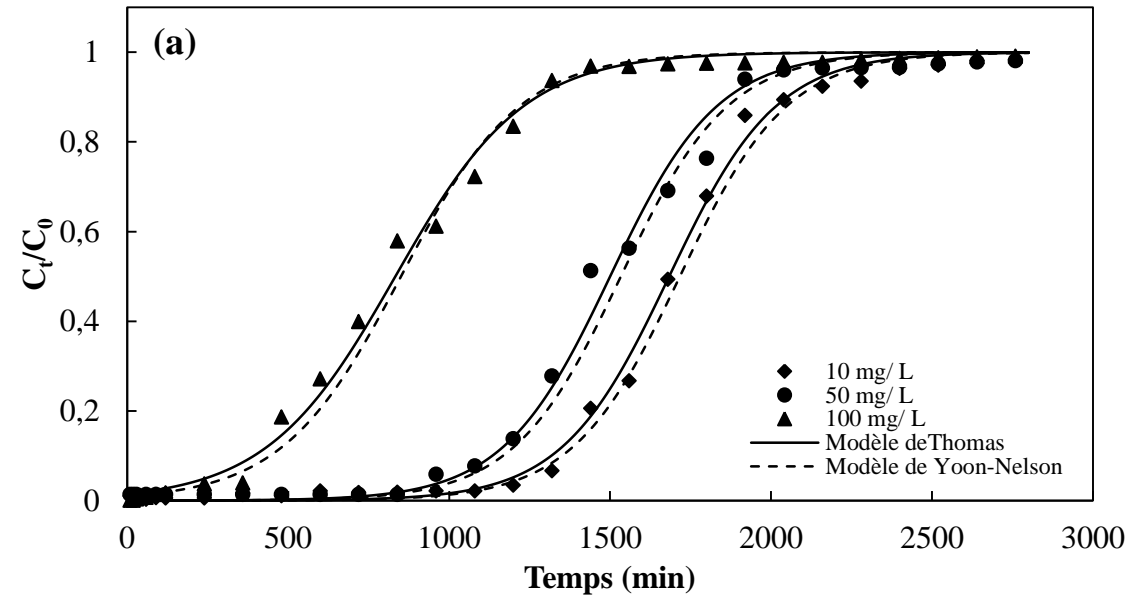
D'autres parts, les capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_{e,t90\%}$) mesurées au temps de saturation $t_{90\%}$ sont calculées selon l'équation (V-4) :

$$q_e = \frac{C_0 F}{1000 \times m} \int_{t=0}^{t=t_{tot}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (\text{Eq. V- 4})$$

Où q_e est la capacité d'absorption à l'équilibre (maximum) (q_e , mg/ g), C_0 est la concentration initiale (C_0 , mg/ L), F est le débit volumique (F , mL/min) et m est la masse d'adsorbant (m , g).

Ces valeurs sont consignées dans le tableau V-4. Les quantités $q_{exp,t90\%}$ sont, respectivement pour le BM, RC, BB3 et l'OM, de 79,21 ; 72,12; 77,45 et 77,06 mg/g pour la concentration de 10 mg/L ; de 300 ; 274,2 ; 304,14 et 223,4 mg/g pour la concentration de 50 mg/L et de 336,82 ; 325,18 ; 313,32 et 339,93 mg/g pour la concentration de 100 mg/L. Une augmentation de la concentration engendre augmentation de la capacité de sorption à saturation quel que soit le polluant considéré. Cette augmentation de la concentration favorise la diffusion vers les sites les plus difficiles et une accessibilité plus importante à la surface poreuse du solide (l'espace et/ou site d'adsorption). Ceci est obtenu d'une manière plus prononcée pour la concentration initiale de 100 mg/L. D'ailleurs, il peut être remarqué pour cette dernière concentration de l'effluent, que l'adsorbant exhibe sensiblement la même capacité de sorption pour les différents colorants étudiés ; la valeur moyenne est estimée à 328,81 mg/g avec une erreur relative ne dépassant pas 10%. Finalement, cette variation de la sorption des colorants dans la zone de saturation entre t_b et t_e est variable selon la teneur en colorant dans la solution aqueuse, ce qui confirme que la cinétique d'adsorption des colorants par la biomasse dépend de la concentration initiale du soluté.

En outre, les variations de temps exprimées par $\Delta t_1 = t_{50\%} - t_{10\%}$ et $\Delta t_2 = t_{90\%} - t_{50\%}$ correspondants à chaque colorant ont les mêmes valeurs dans le cas des deux paramètres étudiés : l'effet de la masse d'adsorbant et l'effet de la concentration initiale (voir tableaux V-1 et V-4), ce qui conduit aux mêmes profils des courbes de percée. Ces résultats montrent parfaitement la reproductibilité de nos résultats d'adsorption continue et renseignent sur la fiabilité du système des colonnes à lit fixe pour évaluer les capacités de sorption de cupressus sempervirens dans l'élimination des colorants textiles choisis dans la présente étude.



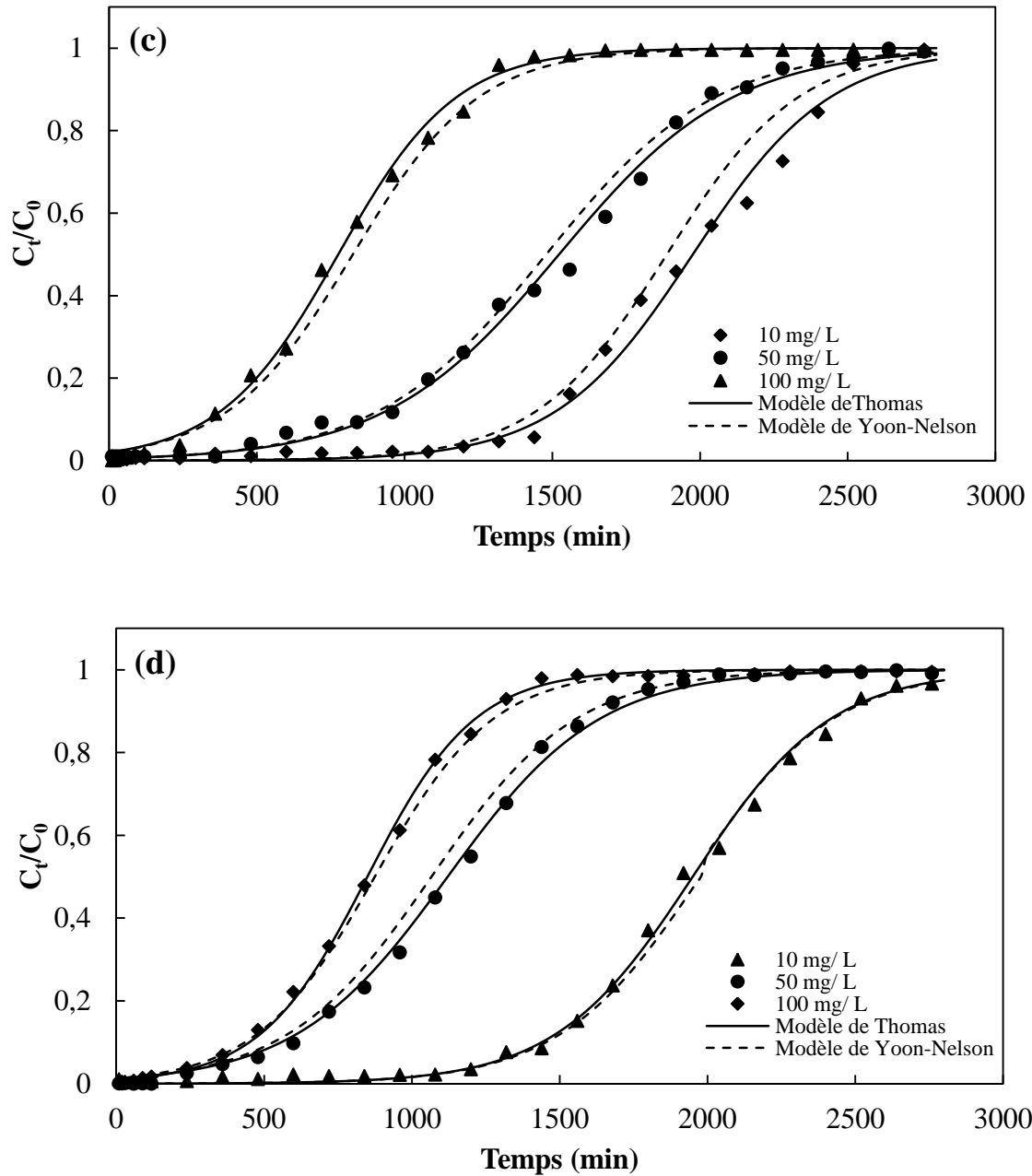


Figure V- 4 : Courbes de percée de la sorption sur CS à différentes concentrations (a) BM, (b) RC, (c) BB3 et (d) OM (taille de particules : 200 μm , débit volumique = 2 ml/min, masse = 0,5 g)

Tableau V- 4 : Données expérimentales de l'influence de la concentration initiale sur les courbes de percée des différents colorants en mode monocomposant.

Colorant	Masse d'adsorbant (g)	Débit (mL/min)	Concentration initiale (mg/L)	Capacité de sorption	t _{10%} (min)	t _{50%} (min)	t _{90%} (min)
				q _{exp, 90%} (mg/g)			
BM	0,5	2	10	79,21	1320	1680	2040
			50	300	1080	1440	1920
			100	336,82	420	840	1320
RC			10	72,12	1080	1860	2460
			50	274,2	720	1380	1920
			100	325,18	420	780	1260
BB3			10	77,45	1500	1980	2460
			50	304,14	840	1560	2100
			100	313,32	360	780	1260
OM	10	77,06	1440	1920	2400		
	50	223,4	600	1080	1680		
	100	339,93	360	840	1320		

Quand la concentration de colorant diminue dans la solution aqueuse, la quantité adsorbée de l'effluent au temps de saturation t_{90%} sur le solide diminue également. Par conséquent la saturation de l'adsorbant se produit dans un temps (t_{90%}) relativement plus long (Tableau V-4). Des résultats analogues ont été observés aussi par de nombreux auteurs tels que Faroughi-dahr et al. (2015) pour l'adsorption du Rouge de Congo (RC) sur les déchets de thé (TW), El Messoudi et al. (2016) pour l'élimination du RC sur la coquille de Jujube (JS), Jain et al. (2020) pour la rétention du colorant acide blue 25 sur le déchet de thé résiduaire (WTR), Zhang et al. (2019) pour l'abattement des colorants Reactive black 5 et Reactive red 239 sur le gel de silice modifié par des cations (MC-SG), Al-Degs et al. (2009) pour l'adsorption des colorants remazol reactive yellow and remazol reactive black sur du charbon activé, Lezehari et al. (2012) lors d'une étude sur colonne à lit fixe visant l'élimination du pentachlorophénol (PCP) en utilisant des microbilles d'argile pilée intégrées dans un gel d'alginate et en fin plus récemment Azoulay et al. (2020) pour l'adsorption des colorants BM et OM sur un matériau composite (MPW) à base de déchets de palmier comprenant 60% de noyaux de dattes (DS), 20% de feuilles de palmier (PL) et 20% d'écorce de palmier (PB).

I.3.3 Modélisation de la courbe de rupture

Pour concevoir avec succès un procédé d'adsorption sur colonne à lit fixe, il faut prévoir la courbe de percée de l'effluent (Hana et al. 2009). Dans cette étude, les modèles de Yoon-

Nelson et Thomas ont été utilisés pour décrire le comportement des colonnes à lit fixe et pour le mettre à l'échelle en applications à l'échelle industrielle.

1. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (Thomas 1944) suppose un comportement d'écoulement en bouchon dans le lit. Ce modèle est l'un des plus généraux et des plus largement utilisés pour décrire la théorie des performances du processus de sorption dans les colonnes à lit fixe. De plus, le modèle suppose une cinétique de Langmuir de l'adsorption-désorption et aucune dispersion axiale dérivée de l'adsorption, de sorte que la vitesse de la force motrice obéit à une cinétique de réaction réversible du second ordre (Kumar et al. 2007; Suksabye et al. 2008). Ce modèle a été appliqué aux processus d'adsorption où les limitations de diffusion externe et interne sont absentes (Ahmad and Hameed 2010). La forme linéarisée du modèle de Thomas est donnée ci-dessous :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{F} - K_{Th} C_0 t \quad (\text{Eq. V- 5})$$

où k_{Th} est la constante de vitesse de Thomas (mL/min.mg), q_0 est la capacité maximale d'adsorption des colorants (mg/g), C_0 est la concentration de colorant à l'entrée (mg/L), C_t est la concentration de colorant dans l'effluent au temps t (mg/L), m est la masse d'adsorbant (g), F est le débit d'entrée (mL/min) et t est le temps d'écoulement (min). La valeur de C_0/C_t est le rapport entre les concentrations de colorant à l'entrée et à la sortie. Un tracé linéaire de $\ln [(C_0/C_t) - 1]$ en fonction du temps (t) a été tracé afin de pouvoir déterminer les valeurs de q_0 et k_{Th} à partir du point d'interception et de la pente du tracé, respectivement. La détermination de la constante de vitesse de Thomas (k_{Th}) et de la concentration maximale en phase solide (q_0) a été ajustée au modèle de Thomas. Les constantes relatives et les coefficients de corrélation (R^2) ont été obtenus en utilisant une analyse de régression linéaire et les résultats sont donnés dans le tableau V-5. Les coefficients de corrélation élevés de $R^2 > 0,96$, pour toutes les conditions expérimentales, suggèrent que les données expérimentales correspondent bien au modèle de Thomas ; cependant, les capacités d'adsorption calculées pour ce modèle ne correspondent pas aux capacités de sorption expérimentales pour les colorants. Les figures V-2 et V-4 montrent les données expérimentales ajustées avec le modèle non linéaire de Thomas, tandis que le tableau V-5 présente les paramètres calculés k_{Th} et q_0 , obtenus à partir de l'analyse de régression linéaire de l'équation (V-2). On observe que les valeurs k_{Th} diminuent et les valeurs q_0 augmentent avec l'augmentation des valeurs des paramètres

influent : la masse du lit et de la concentration de BM, RC, BB3 et OM influent. Compte tenu des coefficients de corrélation élevés, ce modèle décrit bien les données expérimentales, indiquant ainsi que la diffusion externe et interne ne sont pas les étapes limitantes (Chen et al. 2012).

2. Modèle de Yoon-Nelson

Le modèle de Yoon-Nelson (Yoon and Nelson 1984) est un modèle théorique simple basé sur l'hypothèse que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité d'adsorption de l'adsorbat et à la probabilité de percée de l'adsorbat sur l'adsorbant (Baral et al. 2009; Calero et al. 2009; Chen et al. 2012). Ce modèle a été appliqué pour étudier le comportement remarquable des colorants (BM, RC, BB3 et OM) sur le cupressus sempervirens CS. Le modèle Yoon-Nelson linéarisé pour un système à composant unique peut être décrit par l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (\text{Eq. V- 6})$$

Où k_{YN} est la constante de taux (min^{-1}) et t est le temps nécessaire à la percée de l'adsorbat de 50 % (min). Les valeurs respectives de k_{YN} et t ont été déterminées à partir des tracés linéaires de $\ln [C_t / (C_0 - C_t)]$ par rapport à t . Les valeurs de k_{YN} et τ sont indiquées dans le tableau V-5. Il est observé à partir des paramètres du modèle que l'augmentation de la concentration de l'influent augmente les valeurs de k_{YN} en raison de la force motrice accrue du transfert de masse dans le film liquide, tout en diminuant les valeurs de τ en raison de la saturation rapide du lit par les ions des colorants (BM, RC, BB3 et OM) (Calero et al. 2009; Zebedius et al. 2014). Les valeurs de k_{YN} augmentent alors que les valeurs de τ diminuent. En outre, l'augmentation de la masse du lit montre une diminution significative des valeurs de k_{YN} et une augmentation des valeurs de τ . Les figures V-2 et V-4 montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales au modèle de Yoon-Nelson, et on peut voir sur les courbes que le modèle décrit très bien les données expérimentales. Les valeurs R^2 supérieures à 0,96 indiquent la validité du modèle Yoon-Nelson pour le système actuel. Une comparaison des valeurs R^2 montre que les modèles de Thomas et Yoon-Nelson peuvent tous deux être utilisés pour prédire la performance d'adsorption pour l'adsorption des colorants dans une colonne à lit fixe.

Tableau V- 5 : Thomas et Yoon-Nelson modélisent les paramètres dans différentes conditions expérimentales

		$k_{Th} \cdot 10^{-4}$ (mL/min. mg)	q_0 (mg/g)	R^2	$k_{YN} \cdot 10^{-3}$ (min ⁻¹)	τ (min)	R^2
BM	Masse de lit (g)						
	0,3	2,8	162,18	0,98	13	523,97	0,98
	0,5	1,2	300	0,98	6	1533,3	0,98
	0,7	0,86	320,09	0,98	4,2	1973,3	0,97
	Conc initiale (mg/l)						
	10	6	67,33	0,98	5,4	1716,6	0,98
	50	1,2	300	0,98	6	1533,3	0,98
100	0,5	333,12	0,97	6	850,55	0,98	
RC	Masse de lit (g)						
	0,3	1,8	129,86	0,98	9,3	419	0,98
	0,5	1,3	204,5	0,96	6,2	593,71	0,96
	0,7	1,14	246,3	0,98	5,3	1000,4	0,98
	Conc initiale (mg/l)						
	10	3,2	141,7	0,99	3,3	1798,9	0,99
	50	1,8	204,5	0,96	5,1	1302,9	0,96
100	0,54	316,7	0,97	9,3	838,3	0,97	
BB3	Masse de lit (g)						
	0,3	1,3	109,68	0,97	6,4	388,15	0,97
	0,5	1,16	304,14	0,98	5,6	568,02	0,98
	0,7	1,12	325,01	0,96	5,45	852,2	0,96
	Conc initiale (mg/l)						
	10	4,3	155,10	0,99	3,5	1887,8	0,99
	50	1,16	304,14	0,98	4,5	1479,34	0,98
100	1	350,26	0,97	4,7	825,04	0,97	
OM	Masse de lit (g)						
	0,3	2	155,71	0,99	10	437,15	0,99
	0,5	1,2	224,18	0,96	6	518,3	0,96
	0,7	0,8	254,65	0,97	4,2	1026,14	0,97
	Conc initiale (mg/l)						
	10	4,3	139,74	0,97	4,1	1996,1	0,97
	50	1,2	224,18	0,98	4,2	1066,22	0,98
100	0,55	264,53	0,97	5	874,3	0,97	

II. Adsorption en mode continu des systèmes multicomposants par le cupressus sempervirens

II.1 Introduction

De nombreux travaux de recherche se sont intéressés à l'élimination d'un colorant à partir de solution synthétisée par le procédé d'adsorption en mode continu sur des colonnes à lit fixe. Ce cas de figure ne reflète pas la réalité car la plus part des systèmes dans la nature sont générés par des polluants multi composants. De ce fait, l'étude des systèmes à plusieurs constituants suscite un intérêt grandissant (Ho et al. 2003, Ho et al. 2004b).

Pour s'approcher quelque peu de la réalité, nous avons considéré des mélanges de colorants binaires (BM-RC) et (BM-OM) pour obtenir des solutions aqueuses de rejet artificiel complexe s'approchant des rejets réels industriels. Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent, dans lequel nous avons étudié les différents paramètres opératoires influençant l'adsorption batch des différents colorants sur le cupressus sempervirens. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'adsorption compétitive entre le BM et le RC d'une part, le BM et l'OM de l'autre part. Les temps de percée $t_{10\%}$ et d'équilibre $t_{90\%}$, les capacités d'adsorption $q_{\text{exp},t_{10\%}}$ et $q_{\text{exp},t_{90\%}}$ exprimées en mg/g pour chaque colorant dans le mélange ont été déterminés.

Lorsque plusieurs polluants sont présents, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent, rendant l'interprétation des résultats difficile et conduisant à des formulations mathématiques complexes des équilibres et des courbes de percée. Le but de cette dernière partie du chapitre consiste à étudier ces phénomènes de coadsorption sur colonne à lit fixe et à établir une comparaison entre les systèmes à un et deux polluants.

II.2 Adsorption continue en système binaire

Les expériences de la coadsorption en système binaire sur la biomasse (CS) ont été réalisées en considérant les mélanges de colorants suivants : (BM-RC) et (BM-OM). La quantification de la concentration de chaque colorant dans un mélange donné est déterminée à partir des droites d'étalonnages, préalablement établies pour chacun d'eux, pour différents rapports de concentrations dans les mélanges. Le détail des conditions expérimentales a été décrit dans un travail publié lors d'une étude antérieure (Bencheqroun et al. 2019). Les tests d'adsorption sur colonne à lit fixe ont été menés en travaillant avec une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, une masse d'adsorbant de 0,3 g, un débit d'alimentation de 2 mL/min et une taille particulaire de 200 μm .

La figure V-5 (a) montre les courbes de percée du BM et du RC dans le système binaire sur une colonne à lit fixe de l'échantillon (CS). Il peut être constaté que les courbes de percée de la solution binaire ont conservé la forme typique de S et la queue près du sommet, en accord avec celles obtenues pour les solutions à un seul colorant (figures V-2 (a-b-c-d) et V-4 (a-b-c-d)). Les paramètres de percée et de saturation, $t_{10\%}$, $t_{50\%}$ et $t_{90\%}$, et les capacités d'adsorption à saturation $q_{\text{exp},t_{90\%}}$ sont consignés dans le tableau V-6. L'ensemble du processus peut être divisée en trois phases : (1) phase 1, phase d'adsorption totale (0-120 min), les deux colorants

sont complètement éliminés dans cette phase en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs ; (2) phase 2, phase de séparation (120 min – $t_{90\%}$ (660 min pour BM et 960 min pour RC). La saturation de la surface de (CS) par le RC est plus longue que celle réalisée par BM ; le CS a donc une capacité de sorption plus élevée vis-à-vis de RC qu'à l'égard du BM. Les deux colorants sont totalement séparés dans cette phase ; et (3) phase 3, phase de saturation ($> t_{90\%}$ respectifs pour chaque colorant), les deux colorants ont coulé de la colonne en raison de l'occupation complète des sites actifs. Il paraît clairement que dans le système BM-RC, le cupressus sempervirens a une forte affinité d'adsorption vis-à-vis du colorant RC ; ce qui est confirmé par la capacité d'adsorption à saturation $q_{\text{exp},t_{90\%}}$ qui est de 132,52 mg/g pour le BM et de 204,71 mg/g pour le RC (tableau V-6). Dans les systèmes multicomposants, l'adsorption peut être plus importante pour les plus grosses molécules, et il a été rapporté selon la littérature qu'elle était directement fonction des dimensions moléculaires de l'adsorbat (Attia et al. 2003). A titre d'illustration, la quantité de BM mono-adsorbée, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans le système binaire, est de 176,91 mg/g et celle de RC est de 254,36 mg/g. Nous remarquons que les deux colorants s'adsorbent moins en mode binaire. Il existe ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation du BM et du RC lorsqu'ils sont mis en compétition. Cette diminution s'expliquerait par la rivalité existante entre ces deux polluants pour l'occupation des mêmes sites d'adsorption. Ce même comportement a été observé en adsorption batch dans le système binaire (paragraphe II-2 du chapitre IV).

La figure V-5 (b) montre les courbes de percée de BM et OM dans le système binaire sur la colonne. Des évolutions similaires concernant les paramètres de percée ont été obtenues par comparaison au mélange (BM-RC) avec la présence des trois phases caractéristiques des différentes courbes de percée. Les temps de percée, $t_{10\%}$ puis de saturation, $t_{90\%}$, sont respectivement pour le BM et OM de 360 et 240 min puis de 1200 et 840 min. L'OM s'écoule en premier de la colonne (840 min) alors que le BM met un temps plus long (1200 min) indiquant que ce dernier s'adsorbe beaucoup plus sur le solide (CS). Ces faits sont convergents avec les capacités de sorption mesurées : $q_{\text{exp},t_{90\%}}$ (BM) = 280,33 mg/g $>$ $q_{\text{exp},t_{90\%}}$ (OM) = 184,68 mg/g. Le cupressus sempervirens a donc une grande affinité d'adsorption envers le colorant BM dans le mélange binaire (BM-OM).

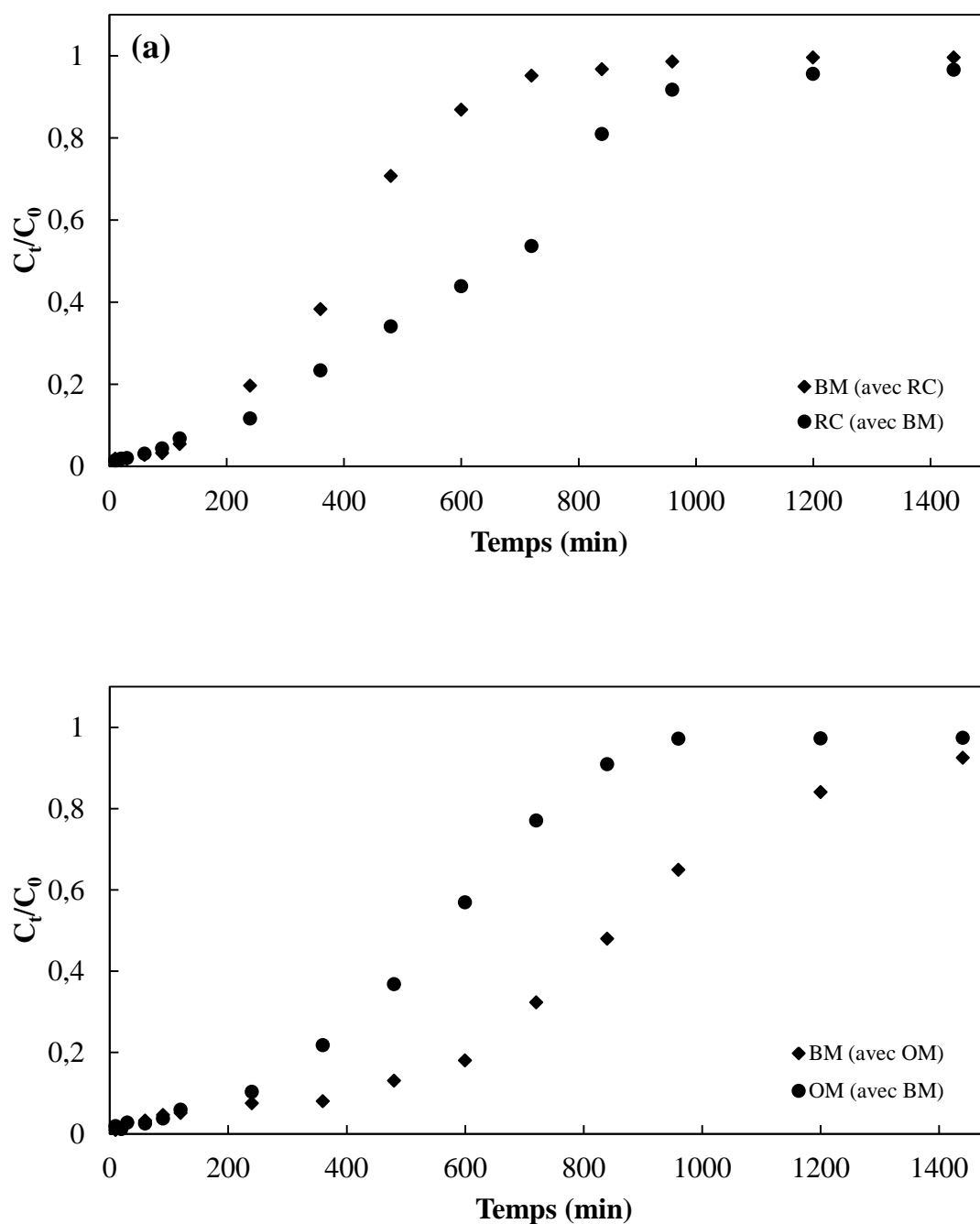


Figure V- 5 : Courbes de percée obtenues pour l'adsorption dynamique du BM, du RC et OM sur le cupressus sempervirens (CS) à partir de solutions de colorant binaires et ternaire (a) BM-RC et (b) BM-OM. (Concentration initiale de colorant : 50 mg/L, masse : 0,3 g, taille des particules : 200 μm , débit : 2 mL/min).

Tableau V- 6 : Paramètres de percée et capacités de sorption par le CS des différents colorants des mélanges binaires (BM-RC et BM-OM).

Mélange binaire	Concentration initiale (mg/L)	Masse de (CS) (g)	Débit (mL/min)	colorant	Capacité de sorption $q_{exp, 90\%}$ (mg/g)	$t_{10\%}$ (min)	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)
BM-RC	50	0,3	2	BM	132,52	150	420	660
				RC	204,71	240	690	960
BM-OM	50	0,3	2	BM	280,33	360	840	1200
				OM	184,68	240	600	840

Les quantités totales des colorants (i) et (j) adsorbées en modes binaire ($q_{tot}^{binaire} = q_i^{binaire} + q_j^{binaire}$) et monocomposant ($q_{tot}^{mono} = q_i^{mono} + q_j^{mono}$), et le rapport $\frac{(q_{tot}^{binaire} - q_{tot}^{mono})}{q_{tot}^{binaire}}$ sont représentées dans le tableau V-7. Nous remarquons que la quantité totale adsorbée en mode mono-composant, q_{tot}^{mono} , est supérieure à celle adsorbée en coadsorption pour le mélange binaire (BM-RC) (elle est respectivement de 431,27 et 337,23 mg/g) et inférieure à celle adsorbée en coadsorption pour le mélange binaire (BM-OM) ((elle est respectivement de 392,54 et 465,01 mg/g). Le rapport $\frac{(q_{tot}^{binaire} - q_{tot}^{mono})}{q_{tot}^{binaire}}$ est négatif (- 27,88%) pour le mélange (BM-RC) et positif (+ 15,58%) pour le mélange (BM-OM). A la lumière de ces résultats, on peut dire qu'il y a la présence de deux phénomènes mis en jeu lors de la coadsorption en mélange binaire. Il paraît clairement qu'il y a un effet inhibiteur tendant à minimiser l'adsorption des deux colorants BM et RC lorsqu'ils sont mis en compétition. Cependant, l'adsorption du BM semble être promue par les molécules de l'OM (augmentation de 58,5% de la quantité adsorbée de BM en présence de l'OM). L'appréciation de l'effet d'inhibition ou de promotion lors de la coadsorption, peut être représentée par le rapport $r = \frac{q_{mix}}{q_0}$.

Avec :

q_{mix} : quantité du colorant 1 adsorbée dans le mélange binaire,

q_0 est la quantité du colorant 1 adsorbée en mode monocomposant.

Selon ce rapport, on distingue :

- $r > 1$: l'adsorption du colorant 1 est favorisée par la présence du colorant 2.

- $r = 1$: il y a absence d'interactions entre les deux colorants.

- $r < 1$: l'adsorption du colorant 1 est inhibée par la présence du colorant 2.

L'évolution de ce rapport en fonction de la nature du mélange binaire est présentée dans le tableau V-8.

Tableau V- 7 : Quantités de BM, RC et de l'OM adsorbées sur colonne à lit fixe en modes binaire et mono-colorant en présence du solide (CS).

Mélange binaire	$q_{exp,t90\%}^{mono}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	$q_{exp,t90\%}^{mono}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	q_{tot}^{mono}	$q_{tot}^{binaire}$	$\frac{(q_{tot}^{binaire} - q_{tot}^{mono})}{q_{tot}^{binaire}}$
	(BM) (mg/g)	(BM) (mg/g)	(RC) (mg/g)	(RC) (mg/g)			
BM-RC	176,91	132,52	254,36	204,71	431,27	337,23	- 27,88

Mélange binaire	$q_{exp,t90\%}^{mono}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	$q_{exp,t90\%}^{mono}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	q_{tot}^{mono}	$q_{tot}^{binaire}$	$\frac{(q_{tot}^{binaire} - q_{tot}^{mono})}{q_{tot}^{binaire}}$
	(BM) (mg/g)	(BM) (mg/g)	(OM) (mg/g)	(OM) (mg/g)			
BM-OM	176,91	280,33	215,63	184,68	392,54	465,01	+ 15,58

Tableau V- 8 : Evolution du rapport $\frac{q_{mix}}{q_0}$ pour les mélanges (BM-RC) et (BM-OM) sur l'adsorbant (CS).

Mélange binaire	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	$q_{exp,t90\%}^{binaire}$	$r = q_{mix}/q_0$		
				BM	RC	OM
BM-RC	132,52	204,71	-	0,749	0,805	-
BM-OM	280,33	-	184,68	1,585	-	0,856

Il ressort du tableau précédent que pour le mélange (BM-RC), le rapport $r < 1$ pour les deux colorants. Ceci prouve que le colorant RC exerce un effet d'inhibition sur l'adsorption du BM bien que le RC s'adsorbe beaucoup plus (204,71 mg/g pour RC et 132,52 mg/g pour BM). Cependant, pour le mélange (BM-OM), le rapport $r > 1$ pour le BM et $r < 1$ pour l'OM. Il semble que l'OM favorise l'adsorption du BM et confère un effet promoteur envers la capacité de sorption du BM par le solide (CS) en mélange binaire. En conséquence, une comparaison de l'affinité du cupressus sempervirens vis-à-vis de l'adsorption sur colonne des différents colorants en mode binaire peut être établie à l'aide du rapport $r = \frac{q_{mix}}{q_0}$, et l'ordre suivant est proposé: $BM > OM > RC$.

Plusieurs études (Maria Emilia Fernandez et al. 2014, Zhao et al. 2014, Su et al. 2013) effectuées sur d'autres adsorbants ont abouti aux mêmes observations que celles du présent travail. Les capacités d'adsorption à saturation des colorants en système binaire sont inférieures par comparaison aux systèmes monocomposants. Ces diminutions ont été interprétées par l'existence d'un effet antagoniste entre les deux colorants en mélange binaire au cours de leur compétitivité sur les mêmes sites d'adsorptions. Fernandez et al. (2014) ont trouvé que les capacités de la coadsorption du BM et de la Rhodamine B sur du charbon actif issu de l'écorce de l'orange activé à l'acide H_3PO_4 (OPAC) sont de 0,88 et 0,98 mmol/g en

système binaire et passent à 0,55 et 0,57 mmol/g en système simple respectivement pour le BM et la Rhodamine B dans les conditions opératoires suivantes : concentration initiale : 0,21 mmol/L à pH = 7, masse d'adsorbant : 6 g et débit d'alimentation : 11,2 mL/min. Les rapports $r = \frac{q_{mix}}{q_0}$, qui sont de 0,63 et 0,58 (< 1) respectivement pour le BM et la Rhodamine B, confirment l'effet d'inhibition mutuelle entre les deux colorants lors de la coadsorption et par la suite une forte compétition sur les mêmes sites d'adsorption de la structure mésoporeuse du solide (OPAC). Il a été révélé que l'affinité d'adsorption a été étroitement liée à la taille des molécules des colorants et inversement proportionnelle à leurs solubilités et pK_a (Attia et al. 2003). Par ailleurs, sur le grignon d'olive (OS), Trujillo et al. (2015) ont montré que la capacité d'élimination du colorant BM et du métal Cr(III) en mélange binaire augmente fortement avec la dose d'adsorbant et décroît lorsque le débit et la concentration initiale augmentent. De même, la quantité de BM adsorbée décroît de 6,09 à 2,75 mg/g lorsque la concentration initiale des ions Cr (III) est augmentée de 10 à 100 mg/L. Les auteurs ont conclu que métal Cr(III) modifie significativement la capacité de sorption du BM par le grignon d'olive qui se présente comme un bioadsorbant potentiel à faible coût pour l'élimination des colorants émanant des eaux usées rejetées par l'industrie de textile.

Conclusion

Le cupressus sempervirens a été utilisé pour l'élimination, en adsorption continue, des colorants le BM, le RC, le BB3 et l'OM dans les systèmes simple et binaire. Les différentes courbes de percée ont été caractérisées par la présence de trois phases : la phase d'adsorption complète, la phase de séparation et la phase de saturation. Les données expérimentales du système à soluté unique ont pu être ajustées par le modèle de Thomas et Yoon-Nelson, suggérant le comportement d'adsorption en monocouche. Les capacités d'adsorption aux temps de percée et de saturation de CS à l'égard de BM, RC, BB3 et OM sont significativement influencées par la dose d'adsorbant et la concentration initiale de l'effluent. Le cupressus sempervirens a une grande affinité vis-à-vis des colorants en adsorption continue dans le système simple. Les expériences d'adsorption compétitive en mode binaire ont montré que l'adsorption du BM semble être inhibée par le RC et promue par l'OM. Compte tenu des résultats encourageants obtenus suite aux investigations de l'adsorption sur colonnes à lit fixe, la biomasse (CS) se présente comme un adsorbant potentiel à coût faible pour l'élimination des colorants émanant des eaux usées de l'industrie textile.

Conclusion générale et perspectives

Les problèmes des ressources en eau et de la pollution sont de plus en plus à l'ordre du jour. De nombreuses industries comme l'industrie textile utilisent pour leurs produits finis des composés organiques de couleurs particulières. Au Maroc, l'industrie textile représente 31% de toutes les industries marocaines dont les colorants réactifs sont largement utilisés pour la teinture de la laine et du nylon. Ces colorants sont comptés parmi les composés chimiques toxiques. Ils sont souvent présents en quantités non négligeables dans les eaux usées industrielles, déversées dans les milieux récepteurs. Ceci conduit inévitablement à une contamination majeure de l'environnement à retombée néfaste sur la santé publique. Pour réduire leurs teneurs dans ces eaux, plusieurs techniques de traitement ont été utilisées dont les plus importantes reposent sur la méthode d'adsorption batch et d'adsorption dynamique sur colonnes à lit fixe appliquées dans la présente thèse. Ce procédé a été préféré aux autres techniques conventionnelles en raison de la simplicité de sa conception et de son fonctionnement, de son faible investissement initial, de son efficacité et de son insensibilité aux substances toxiques.

Dans ce contexte, le travail de cette thèse est consacré à l'élimination des colorants par des adsorbants naturels (l'argile naturelle (ANF) et la biomasse de cupressus sempervirens (CS)) par le procédé d'adsorption en mode batch et dynamique dans des conditions opératoires optimisées. Pour ce faire, nous avons porté le choix sur quatre colorants modèles : le BM et le BB3 des colorants basiques très largement utilisés dans l'industrie textile, le RC et l'OM des colorants acides très souvent utilisés dans les industries textile et pharmaceutiques.

Le présent travail est organisé en trois volets :

- Caractérisations physico-chimiques des adsorbants utilisés (l'argile naturelle (ANF) et le cupressus sempervirens (CS)) lors de l'adsorption des colorants individuels ou mélangés en mode batch ou dynamique.
- Etude de l'adsorption des différents colorants textiles (BM, RC, BB3 et OM) sur les deux adsorbants naturels de la région de Fès (ANF et CS) en mode batch à partir des solutions aqueuses en systèmes simple et binaire.
- Etude de l'adsorption en mode dynamique, sur une colonne à lit fixe, des colorants cationiques et anioniques à partir des solutions aqueuses en systèmes simple et binaire et sur l'adsorbant (CS).

Ainsi, les adsorbants ont été caractérisés par les techniques : IRTF, MEB, EDX, DRX, BET, titrage de Boehm et le pH_{pzc} . L'étude structurale des matériaux par la diffraction des rayons X a révélé que l'argile naturelle de Fès est composée principalement de smectite (S),

de kaolinite (K) et d'illite (I) et que le cupressus sempervirens est caractérisé par la présence de différents composants caractéristiques des biomasses (Lignocellulosique, Lignine et l'Hémicellulose). L'analyse par MEB a montré que les structures d'argile et du cupressus sempervirens sont poreuses et bien développée, clairement visible offrant une grande surface qui permet l'accessibilité facile pour la bioadsorption des colorants ce qui est conforme aux résultats de l'analyse BET qui révèlent des surface spécifiques de 28 m²/g pour ANF et 27,2 m²/g pour CS et des volume des pores de 0,033 cm³/g et 0,028 cm³/g pour ANF et CS, respectivement. Les données de l'IRTF ont montré que la surface d'argile ANF se compose principalement des groupements basiques, et à l'inverse la surface du cupressus sempervirens CS semble être dominée par les groupements acides, ces données sont cohérentes avec les résultats obtenus par le titrage de Boehm et la mesure du pH_{pzc}. En outre, ces caractérisations ont permis de supporter les interprétations des différents résultats obtenus au cours de ce travail.

L'étude de l'adsorption simple en mode batch a montré que ce processus est influencé par plusieurs facteurs, tels que la dose et la taille de l'adsorbant, le temps de contact, la température, et le pH de la solution aqueuse. En général, le pourcentage de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et du temps de contact. Toutefois, les conditions favorables à l'adsorption ont été adaptées pour chaque adsorbant. Le modèle cinétique de pseudo second ordre a bien décrit le processus d'adsorption pour les deux bioadsorbants. Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Langmuir sont de 117,65, 181,1, 101,01 et 185,18 mg/g, respectivement pour BM, RC, BB3 et OM sur l'argile naturelle ANF et de 144, 25,02, 133,33 et 75 mg/ g avec le même ordre des colorants sur le cupressus sempervirens CS.

L'adsorption compétitive du BM, RC et OM a été étudiée sur le cupressus sempervirens naturel non seulement dans les conditions équimolaires mais également dans le système binaire de composition variable. L'adsorption a été influencée par la dose d'adsorbant, le pH de la solution et la concentration initiale en colorant dans le mélange. Les capacités maximales d'adsorption en mode binaire des bioadsorbants sont inférieures à celles en mode monoconstituant, ceci a été justifié par l'existence d'un effet d'inhibition exercé par les colorants les uns sur les autres. Le modèle pseudo second ordre a été le modèle le plus adéquat pour l'ajustement des données expérimentales. De manière analogue au système simple, l'isotherme de Langmuir a aussi bien décrit l'adsorption de BM, RC et OM pour les systèmes compétitifs. Ces résultats ont confirmé encore une fois que les adsorbants ANF et

CS provenant de la région de Fès sont une alternative efficace pour l'élimination par adsorption batch des colorants dans les systèmes simple et binaire.

L'application du cupressus sempervirens comme adsorbant a été évaluée en termes de capacité d'adsorption dans une colonne à lit fixe pour l'élimination du BM, du RC et d'OM des solutions aqueuses. Les paramètres du procédé tels que la concentration initiale des colorants et la masse du lit (hauteur de lit) ont été évalués pour déceler leurs impacts sur les différentes courbes de percée. Le processus de sorption en colonne s'est avéré plus performant à une concentration initiale de colorant et à une masse de lit élevé. Les données expérimentales de la percée ont été ajustées et interprétées à l'aide de deux modèles mathématiques, à savoir Thomas et Yoon-Nelson. Ces derniers décrivent bien les courbes de percée expérimentales dans différentes conditions expérimentales, ce qui suggère que l'adsorption continue sur la colonne se produit en monocouche. Une grande affinité de l'adsorbant (CS) vis-à-vis des colorants sélectionnés a été révélée avec un effet inhibiteur de l'adsorption du BM par le RC et effet promoteur exercé par l'OM sur le BM.

A la lumière du cocktail des résultats probants obtenus à l'issue de cette étude, les deux bioadsorbants ANF et CS se présentent comme deux candidats potentiels peu coûteux et largement disponibles pour l'élimination des colorants BM, RC, BB3 et OM des solutions aqueuses.

Les résultats de cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives vis-à-vis des bioadsorbants étudiés. Plusieurs pistes peuvent être proposées comme suite du présent travail :

- Etude de la régénération des surfaces de l'ANF et du cupressus sempervirens CS ;
- Application de différents procédés de dégradation ou de photodégradation des polluants organiques ;
- Utilisation de nouveaux bioadsorbants alternatifs et abondants au Maroc mais aussi de matériaux composites pour l'adsorption des colorants cationiques et anioniques en mode batch et dynamique dans des mélanges simples, binaires et ternaires ;
- Valorisation des résidus des biomatériaux adsorbants ;
- Développement des mécanismes d'adsorption des colorants sur les solides ANF et CS en systèmes simple et binaire ;
- Exploration de la voie utilisant les métaux supportés sur des oxydes pour tester l'adsorption des colorants en modes batch et dynamique.

La conception et la mise en œuvre de réacteurs susceptibles de traiter des volumes plus importants d'échantillons, sont aussi prévus de manière à faciliter la transposition de ces résultats à l'échelle industrielle.

L'étude d'une matrice organique ou d'effluents industriels réels pour faciliter la mise en œuvre dans le cadre environnemental réel.

Références bibliographiques

- Adeogun AO, Ibor OR, Adeduntan SD, Arukwe A (2016) Science of the Total Environment Intersex and alterations in reproductive development of a cichlid , *Tilapia guineensis* , from a municipal domestic water supply lake (Eleyele) in Southwestern Nigeria. *Sci Total Environ* 541:372–382 . <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.061>
- Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan TR (2008) Wastewater treatment for production of H₂S-free biogas. *J Chem Technol Biotechnol* 83:1163–1169 . <https://doi.org/10.1002/jctb>
- Ahmad AA, Hameed BH (2010) Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 175:298–303 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>
- Ahmaruzzaman M (2011) Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv Colloid Interface Sci* 166:36–59 . <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>
- Ahmed MJ (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 . <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.010>
- Ahmed MN, Ram RN (1992) Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. *Environ Pollut* 77:79–86 . [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90161-3)
- Ajibola A, Idowu A, Adeoye O, Solomon O (2017) Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl Water Sci* 7:543–568 . <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>
- Aksu Z (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. 40:997–1026 . <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>
- Aksu Z, Açıkel Ü, Kabasakal E, Tezer S (2002) Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Res* 36:3063–3073 . [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00530-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00530-9)
- Aksu Z, Gönen F (2004) Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochem* 39:599–613 . [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)
- Aksu Z, Yener J (1999) The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: Comparison with granular activated carbon. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng* 34:1777–1796 . <https://doi.org/10.1080/10934529909376928>
- Al-Bastaki N (2004) Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis. *Chem Eng Process Process Intensif* 43:1561–1567 . <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.03.001>
- Al-Degs YS, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN (2009) Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *J Hazard Mater* 165:944–949 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.081>
- Allegre C, Maiseu M, Charbit F, Moulin P (2004) Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: Concentrated effluents. *J Hazard Mater* 116:57–64 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.005>
- Almeida CAP, Debacher NA, Downs AJ, Cottet L, Mello CAD (2009) Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J Colloid Interface Sci* 332:46–53 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>
- Al-Sarawy A, Rashed IG, Hanna MA, Wali FKM (2005) Removal of some 4-pyrazolone dyes from aqueous solutions by adsorption onto different types of carbon. *Desalination* 186:129–153 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.059>

- Amorim R, Vilaça N, Martinho O, Reis RM, Sardo M, Rocha J, Fonseca AM, Baltazar F, Neves IC (2012) Zeolite structures loading with an anticancer compound as drug delivery systems. *J Phys Chem C* 116:25642–25650 . <https://doi.org/10.1021/jp3093868>
- Anirudhan TS, Ramachandran M (2015) Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf Environ Prot* 95:215–225 . <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>
- Annadurai G, Juang RS, Lee DJ (2002) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 92:263–274 . [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00017-1)
- Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS (2005) Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J Colloid Interface Sci* 288:371–376 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.020>
- Arvanitoyannis IS, Kassaveti A (2008) *Olive Oil Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste*. Elsevier Inc.
- Asgari B, Ghorbanpour M, Nikabadi S (2017) Ecotoxicology and Environmental Safety Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis , oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. *Ecotoxicol Environ Saf* 145:377–390 . <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.035>
- Attia AA, Girgis BS, Khedr SA (2003) Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by H₃PO₄ in the removal of dyes and phenolics. *J Chem Technol Biotechnol* 78:611–619 . <https://doi.org/10.1002/jctb.743>
- Atun G, Hisarli G, Sheldrick WS, Muhler M (2003) Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth. *J Colloid Interface Sci* 261:32–39 . [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00059-6)
- Atun G, Tunçay M, Hisarli G, Talman RY, Hoşgörmez H (2009) Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials. *Appl Clay Sci* 45:254–261 . <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.003>
- Ausavasukhi A, Kamposoen C, Kengnok O (2016) Adsorption characteristics of Congo red on carbonized leonardite. *J Clean Prod* 134:506–514 . <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.034>
- Auta M, Hameed BH (2013) Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *J Ind Eng Chem* 19:1153–1161 . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.012>
- Ayar A, Gezici O, Küçükosmanoğlu M (2007) Adsorptive removal of Methylene blue and Methyl orange from aqueous media by carboxylated diaminoethane sporopollenin: On the usability of an aminocarboxylic acid functionality-bearing solid-stationary phase in column techniques. *J Hazard Mater* 146:186–193 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.009>
- Aydin AH, Bulut Y, Yavuz Ö (2004) Acid dyes removal using low cost adsorbents. *Int J Environ Pollut* 21:97–104 . <https://doi.org/10.1504/IJEP.2004.004179>
- Aygün A, Yenisooy-Karakaş S, Duman I (2003) Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater* 66:189–195 . <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Azoulay K, Bencheikh I, Moufti A, Dahchour A, Mabrouki J, El Hajjaji S (2020) Comparative study between static and dynamic adsorption efficiency of dyes by the mixture of palm waste using the central composite design. *Chem Data Collect* 27: . <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100385>

- 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 . [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00065-7)
- Baral SS, Das N, Ramulu TS, Sahoo SK, Das SN, Chaudhury GR (2009) Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J Hazard Mater* 161:1427–1435 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.127>
- Barbera AJ, McConnell VD (1990) The impact of Environmental Regulations on Industry Productivity : Direct and Indirect Effects ”. 50–65
- Barnett JC, Barnett JC (2013) Synthetic organic dyes , 1856 – 1901 : an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation Synthetic organic dyes , 1856 – 1901 : an introductory literature review of their use and related issues in textile conservati. 3630: . <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.Supplement-1.67>
- Bel Hadjltaief H, Da Costa P, Galvez ME, Ben Zina M (2013) Influence of operational parameters in the heterogeneous photo-fenton discoloration of wastewaters in the presence of an iron-pillared clay. *Ind Eng Chem Res* 52:16656–16665 . <https://doi.org/10.1021/ie4018258>
- 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* 271:80–87 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.009>
- Belessi V, Romanos G, Boukos N, Lambropoulou D, Trapalis C (2009) Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *J Hazard Mater* 170:836–844 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.045>
- Bellot JC, Condoret JS (1993) Modelling of liquid chromatography equilibria. *Process Biochem* 28:365–376 . [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(93\)80023-A](https://doi.org/10.1016/0032-9592(93)80023-A)
- Belmont MA, Cantellano E, Thompson S, Williamson M, Sánchez A, Metcalfe CD (2004) Treatment of domestic wastewater in a pilot-scale natural treatment system in central Mexico. *Ecol Eng* 23:299–311 . <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.11.003>
- Bencheqroun Z, Chaouki Z, El I, Kachabi M, Valdés H, Correia I, Zaitan H (2019) Removal of textile dyes from aqueous solutions using cone chips from Moroccan cypress cupressus sempervirens as a natural adsorbent. *Desalin Water Treat* 166: 387–398 <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24514>
- Bencheqroun Z, Chaouki Z, Hadri M, Nawdali M, Draoui K, Valdés H, Zaitan H (2018) Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost Moroccan clay. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 161: . <https://doi.org/10.1088/1755-1315/161/1/012009>
- Bencheqroun Z, El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Neves I, Hicham Z (2019) Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Moroccan Clay (Fez City). *Mediterr J Chem* 8:158 . <https://doi.org/10.13171/10.13171/mjc8319050803hz>
- Benkhaya S, Harfi S El, Harfi A El (2017) Classifications , properties and applications of textile dyes : A review. 3:311–320
- Bentahar S, Dbik A, Khomri M El, El Messaoudi N, Lacherai A (2017) Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *J Environ Chem Eng* 5:5921–5932 . <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.003>
- Bhatia D, Sharma NR, Singh J, Kanwar RS (2017) Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 47:1836–1876 . <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>
- Bhatia SC (2017) Pollution control in textile industry

- Bhatnagar A, Jain AK (2005) A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. 281:49–55 .
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.076>
- Bhatnagar A, Sillanpää M (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. Chem Eng J 157:277–296 .
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
- Bhattacharyya KG, Gupta S, Sen (2011) Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. Desalination 272:66–75 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.001>
- Bielski BHJ, Cabelli DE, Arudi RL, Ross AB (1985) Reactivity of HO₂/O⁻² Radicals in Aqueous Solution. J Phys Chem Ref Data 14:1041–1100 .
<https://doi.org/10.1063/1.555739>
- Bodor EE, Skalny J, Brunauer S, Hagymassy J, Yudenfreund M (1970) Pore structures of hydrated calcium silicates and portland cements by nitrogen adsorption. J Colloid Interface Sci 34:560–570 .
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(70\)90219-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90219-5)
- Bohart GS, Adams EQ (1920) Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. J Franklin Inst 189:669 .
[https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(20\)90400-3](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(20)90400-3)
- Borah L, Goswami M, Phukan P (2015) Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. J Environ Chem Eng 3:1018–1028 .
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.013>
- Boyanın B, Mavisi A, İki F, Doğal F, Üzerine K (2017) The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions Onto Two Different Clays : Talc and Chrysotile. 7:438–448
- Brillas E, Sirés I, Oturan MA (2009) Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. Chem Rev 109:6570–6631 .
<https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Broadbent AD (2001) Basic Principles of Textile Coloration
- Bromley-Challenor KCA, Knapp JS, Zhang Z, Gray NCC, Hetheridge MJ, Evans MR (2000) Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. Water Res 34:4410–4418 .
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00212-8)
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc 60:309–319 .
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Tenorio G, Martín-Lara MA (2009) Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. J Hazard Mater 171:886–893 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>
- Cao Y, Zhang S, Wang G, Li T, Xu X, Deng O (2017) Enhancing the soil heavy metals removal efficiency by adding HPMA and PBTCA along with plant washing agents. J Hazard Mater 339:33–42 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.007>
- Carnovale G, Cuadra J (2004) The Brauer group of the dihedral group. Glas Math J 46:239–257 .
<https://doi.org/10.1017/S0017089504001740>
- Célébration de La Journée Mondiale de l'Eau 2017 « Réutilisation Des Eaux Usées : Pourquoi Gaspiller L'eau ? », Le Ministère Délégué Chargé de l'Eau, Maroc, 2017.
- Chaker M, Mahjoub B, Seffen M (2007) Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L .) fibres. 139:280–285 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.029>
- Chan LS, Cheung WH, McKay G (2008) Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. Desalination 218:304–312 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.026>

- Chang MY, Juang RS (2005) Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 269:35–46 . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.064>
- Charumathi D, Das N (2012) Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. *Desalination* 285:22–30 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.023>
- Chen S, Yue Q, Gao B, Li Q, Xu X, Fu K (2012) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresour Technol* 113:114–120 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>
- Chen SG, Yang RT (1994) Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin–Radushkevich and Dubinin–Astakhov Equations. *Langmuir* 10:4244–4249 . <https://doi.org/10.1021/la00023a054>
- Chen X, Chen G, Yue PL (2001) Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ anode for O₂ evolution with low Ir content. *J Phys Chem B* 105:4623–4628 . <https://doi.org/10.1021/jp010038d>
- Cherif MA, Martin-Garin A, Gérard F, Bildstein O (2017) A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Appl Geochemistry* 87:22–37 . <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017>
- Cheung CW, Porter JF, McKay G (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res* 35:605–612 . [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7)
- Chung K (2016) Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews Azo dyes and human health: A review. *J Environ Sci Heal Part C* 34:233–261 . <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
- Clark RM (1987) Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. *Environ Sci Technol* 21:573–580 . <https://doi.org/10.1021/es00160a008>
- Colonization R, Anti-slavery B (2007) *Book reviews*. 123:1009–1011
- Copaciu F, Opri O, Coman V, Ristoiu D (2013) Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles , Carotenoids and Physiology in Wheat (*Triticum aestivum*). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>
- Daifullah AAM, Girgis BS, Gad HMH (2004) A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 235:1–10 . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.020>
- Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O (2014) Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy* 61:167–178 . <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.008>
- Dare S, Doizi D, Guilbaud P, Djedai F, Cedex M, Glucides L, Uni V, Verne DPJ (2003) Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations. 13803–13812 . <https://doi.org/10.1021/jp034845j>
- Das R, Ghorai S, Pal S (2013) Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: An efficient biodegradable flocculant. *Chem Eng J* 229:144–152 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.104>
- Dawood S, Sen TK (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 . <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>
- Debnath S, Ballav N, Maity A, Pillay K (2017) Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin. *J Mol Liq* 225:679–688 . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.109>

- Degano I, Ribechini E, Modugno F, Colombini MP, Degano I, Ribechini E, Modugno F, Colombini MP (2009) Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles. 4928: .
<https://doi.org/10.1080/05704920902937876>
- Dhoot G, Auras R, Rubino M, Dolan K, Soto-Valdez H (2009) Determination of eugenol diffusion through LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques. Polymer (Guildf) 50:1470–1482 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.026>
- Diaz-mun G, Miranda IL (2018) Anthraquinones: An Overview. 58: .
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64056-7.00011-8>
- Do DD (1998) Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics
- Durmus M (2008) Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines. 69:1170–1177 .
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.029>
- Dwivedi AK (2017) © Associated Asia Research Foundation (AARF) RESEARCHES IN WATER POLLUTION : A REVIEW. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12094.08002>
- Dyamenahalli K, Famili A, Shandas R (2015) Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications. Elsevier Ltd.
- El Messaoudi N, Dbik A, El Khomri M, Sabour A, Bentahar S, Lacherai A (2017) Date stones of Phoenix dactylifera and jujube shells of Ziziphus lotus as potential biosorbents for anionic dye removal. Int J Phytoremediation 19:1047–1052 .
<https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1319331>
- El messaoudi N, Elkhomri M, Dbik A, Bentahar S, Lacherai A, Bakiz B (2016) Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. J Environ Chem Eng 4:3848–3855 .
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.027>
- El Qada EN, Allen SJ, Walker GM (2008) Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. Chem Eng J 135:174–184 .
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.023>
- Ellingham STD, Thompson TJU, Islam M (2018) Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray (SEM/EDX): A Rapid Diagnostic Tool to Aid the Identification of Burnt Bone and Contested Cremains. J Forensic Sci 63:504–510 .
<https://doi.org/10.1111/1556-4029.13541>
- El-Naas MH, Alhaija MA (2013) Modelling of adsorption processes. Math Model 579–600
- El-Sayed GO (2011) Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. Desalination 272:225–232 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.025>
- Eren Z, Acar FN (2006) Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination 194:1–10 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022>
- Esposito A, Pagnanelli F, Lodi A, Solisio C, Vegliò F (2001) Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentrations. Hydrometallurgy 60:129–141 . [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00195-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00195-X)
- Estrin Y, Tóth LS, Molinari A, Bréchet Y (1998) A dislocation-based model for all hardening stages in large strain deformation. Acta Mater 46:5509–5522 .
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00196-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00196-7)
- Etude Stratégique de Réutilisation Des Eaux Usées Déversées En Mer (Mission I : DRPE-Août 2012), n.d.
- Fan S, Tang J, Wang Y, Li H, Zhang H, Tang J, Wang Z, Li X (2016) Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene

- blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *J Mol Liq* 220:432–441 . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.107>
- Faust SD, Aly OM (1987a) Elements of Surface Chemistry. *Adsorpt Process Water Treat* 1–23 . <https://doi.org/10.1016/b978-0-409-90000-2.50004-2>
- Faust SD, Aly OM (1987b) Batch Systems and Fixed and Fluidized Beds. *Adsorpt Process Water Treat* 123–165 . <https://doi.org/10.1016/b978-0-409-90000-2.50007-8>
- Fernandez ME, Nunell GV, Bonelli PR, Cukierman AL (2014) Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crops Prod* 62:437–445 . <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
- Ferreira ESB, Hulme AN, Quye A, Ferreira E (2004) The natural constituents of historical textile dyes. 329–336
- Ferreira L, Fonseca AM, Botelho G, Aguiar CA, Neves IC (2012) Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous Mesoporous Mater* 160:126–132 . <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.006>
- Fierro V, Torné-Fernández V, Montané D, Celzard A (2008) Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous Mesoporous Mater* 111:276–284 . <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>
- Foo KY, Hameed BH (2009) An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J Hazard Mater* 171:54–60 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>
- Foo KY, Hameed BH (2010a) An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalin Water Treat* 19:255–274 . <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1214>
- Foo KY, Hameed BH (2010b) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156:2–10 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foroughi-dahr M, Esmaili M, Abolghasemi H, Shojamoradi A, Sadeghi Pouya E (2016) Continuous adsorption study of congo red using tea waste in a fixed-bed column. *Desalin Water Treat* 57:8437–8446 . <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1021849>
- Freitas TKFS, Oliveira VM, Souza MTF De, Geraldino HCL, Almeida VC, Fávaro SL, Garcia JC (2015) Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A . esculentus*) mucilage as natural coagulant. *Ind Crop Prod* 76:538–544 . <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>
- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57:1100–1107
- Fritz W, Schlunder EU (1974) Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chem Eng Sci* 29:1279–1282 . [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)80128-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80128-4)
- Fu J, Chen Z, Wang M, Liu S, Zhang J, Zhang J, Han R, Xu Q (2015) Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chem Eng J* 259:53–61 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>
- Fu J, Xin Q, Wu X, Chen Z, Yan Y, Liu S, Wang M, Xu Q (2016) Selective adsorption and separation of organic dyes from aqueous solution on polydopamine microspheres. *J Colloid Interface Sci* 461:292–304 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.017>
- Gadigayya Mavinkattimath R, Shetty Kodialbail V, Govindan S (2017) Simultaneous adsorption of Remazol brilliant blue and Disperse orange dyes on red mud and isotherms for the mixed dye system. *Environ Sci Pollut Res* 24:18912–18925 . <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9278-9>
- Ganeev RA, Boltaev GS, Zvyagin AI, Smirnov MS, Ovchinnikov O V (2018) Optik Nonlinear absorption of some thiazine , xanthene , and carbocyanine dyes. *Opt - Int J Light Electron Opt* 157:113–124 . <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.083>
- Gao B, Starace AF (1989) Processes for. 39:4550–4560

- Gao JF, Zhang Q, Su K, Wang JH (2010) Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: Simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies. *Bioresour Technol* 101:5793–5801 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.091>
- Gao YX, Yang M, Zhang Y, Hu JY (2004) Treatment of oilfield wastewater by Fenton's process. *Water Sci Technol* 49:103–108 . <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0233>
- Garg U, Kaur MP, Jawa GK, Sud D, Garg VK (2008) Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *J Hazard Mater* 154:1149–1157 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.040>
- Gerente C, Lee VKC, Le Cloirec P, McKay G (2007) Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 37:41–127 . <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>
- Głowacki ED, Voss G, Leonat L, Irimia-vladu M, Bauer S (2012) Indigo and Tyrian Purple – From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors. 540–551 . <https://doi.org/10.1002/ijch.201100130>
- Gogate MR (2017) New Paradigms and Future Critical Directions in Heterogeneous Catalysis and Multifunctional Reactors. *Chem Eng Commun* 204:1–27 . <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1227796>
- Golob V, Vinder A, Simonič M (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dye Pigment* 67:93–97 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- Graham N, Chen XG, Jayaseelan S (2001) The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Sci Technol* 43:245–252 . <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0096>
- GRANA A (1955) Alcuni aspetti della sierologia della sifilide congenita. *Soc Ital Dermatol Sifilogr Sezioni Interprov Soc Ital Dermatol Sifilogr* 6:710–713
- Grassi M, Kaykioglu G, Belgiorno V, Lofrano G (2012a) Emerging Compounds Removal from Water and Wastewater by Adsorption Process. *SpringerBriefs Green Chem Sustain* 15–37 . <https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1>
- Grassi M, Kaykioglu G, Belgiorno V, Lofrano G (2012b) *SpringerBriefs in Molecular Science - Green Chemistry for Sustainability: Ultrasound Technology in Green Chemistry*
- Gregory P, Introduction I (1990) Classification of Dyes by Chemical Structure. 17–47
- Gülen J, Akin B, Özgür M (2016) Ultrasonic-assisted adsorption of methylene blue on sumac leaves. *Desalin Water Treat* 57:9286–9295 . <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1029002>
- Gülen J, Zorbay F (2017) Methylene Blue Adsorption on a Low Cost Adsorbent—Carbonized Peanut Shell. *Water Environ Res* 89:805–816 . <https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254836>
- Gulnaz O, Kaya A, Matyar F, Arikan B (2004) Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *J Hazard Mater* 108:183–188 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.012>
- Gupta A, Balomajumder C (2015) Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *J Environ Chem Eng* 3:785–796 . <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.003>
- Gupta VK (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J Environ Manage* 90:2313–2342 . <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>

- Gupta VK, Ali I, Saini VK (2007) Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. *J Colloid Interface Sci* 315:87–93 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.063>
- Gupta VK, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas (2009) Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 39:783–842 . <https://doi.org/10.1080/10643380801977610>
- Gupta VK, Mittal A, Gajbe V (2005) Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *J Colloid Interface Sci* 284:89–98 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.055>
- Gupta VK, Mittal A, Gajbe V, Mittal J (2008) Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents. *J Colloid Interface Sci* 319:30–39 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.091>
- Gupta VK, Pathania D, Agarwal S, Sharma S (2014) Amputation of congo red dye from waste water using microwave induced grafted *Luffa cylindrica* cellulosic fiber. Elsevier Ltd.
- Haber F, Weiss J (1932) Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften* 20:948–950 . <https://doi.org/10.1007/BF01504715>
- Hadri M, Chaouki Z, Draoui K, Nawdali M, Barhoun A, Valdés H, Drouiche N, Zaitan H (2017) Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost moroccan diatomite: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalin Water Treat* 75:213–224 . <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20553>
- Hajji L, Boukir A, Assouik J, Lakhiari H, Kerbal A, Doumenq P, Mille G, De Carvalho ML (2015) Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 136:1038–1046 . <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.127>
- Hameed BH, Ahmad AL, Latiff KNA (2007a) Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dye Pigment* 75:143–149 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>
- Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL (2007b) Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 141:819–825 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Hameed BH, El-Khaiary MI (2008) Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *J Hazard Mater* 154:237–244 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.017>
- Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008) Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *J Hazard Mater* 158:499–506 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.098>
- Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008a) Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *J Hazard Mater* 158:65–72 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.034>
- Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008b) Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *J Hazard Mater* 158:499–506 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.098>
- Han R, Wang Y, Yu W, Zou W, Shi J, Liu H (2007) Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *J Hazard Mater* 141:713–718 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.031>
- Hana R, Yu W, Xin Z, Yuanfeng W, Fuling X, Junmei C, Tang M (2009) Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and

- prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245:284–297 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.200>
- Hassaan MA, Nemr A El (2017) Health and Environmental Impacts of Dyes : Mini Review. 1:64–67 . <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>
- Hassan MM, Carr CM (2018) A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere* 209:201–219 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.043>
- Helmer R, Hespanhol I, Nations U, Programme E, Council SC Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles
- Hema M, Arivoli S, College MRGA (2007) Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon. *Int J Phys Sci* 2:10–17
- Hernandez R, Zappi M, Colucci J, Jones R (2002) Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J Hazard Mater* 92:33–50 . [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00371-5)
- Hicham Z, Bencheqroun Z, El Mrabet I, Kachabi M, Nawdali M, Neves I (2019) Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption onto Moroccan Clay (Fez City). *Mediterr J Chem* 8:158 . <https://doi.org/10.13171/10.13171/mjc8319050803hz>
- Ho YS (2003) Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res* 37:2323–2330 . [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00002-2)
- Ho YS (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59:171–177 . <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Ho YS, McKay G (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res* 34:735–742 . [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- Ho YS, McKay G, Wase DAJ, Forster CF (2000) Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorpt Sci Technol* 18:639–650 .
<https://doi.org/10.1260/0263617001493693>
- Hu ZG, Zhang J, Chan WL, Szeto YS (2006) The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer (Guildf)* 47:5838–5842 .
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.071>
- Hunger K Industrial Dyes
- Ismadji S, Soetaredjo FE, Ayucitra A (2015) Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents
- Ito T, Adachi Y, Yamanashi Y, Shimada Y (2016) Long e term natural remediation process in textile dye e polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Res* 100:458–465 . <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050>
- Jain AK, Gupta VK, Bhatnagar A, Suhas (2003) Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J Hazard Mater* 101:31–42 .
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00146-8)
- James A Water Pollution
- Jamil TS, Gad-Allah TA, Ibrahim HS, Saleh TS (2011) Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sci* 13:198–203 .
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.014>
- Jenkins I (2000) Book review: Book review. *J Comput Assist Learn* 16:280–280 .
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2729.2000.00139.x>
- Jin J, Sun K, Liu W, Li S, Peng X, Yang Y, Han L, Du Z, Wang X (2018) Isolation and characterization of biochar-derived organic matter fractions and their phenanthrene sorption. *Environ Pollut* 236:745–753 . <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.015>
- Jordão C, Puppim R, Broega AC (2019) Solutions notes on clean textile waste. *Lect Notes Electr Eng* 505:682–689 . https://doi.org/10.1007/978-3-319-91334-6_93

- Joshi SM, Inamdar SA, Telke AA, Tamboli DP, Govindwar SP (2010) Exploring the potential of natural bacterial consortium to degrade mixture of dyes and textile effluent. *Int Biodeterior Biodegrad* 64:622–628 . <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.07.001>
- Jun LY, Mubarak NM, Yee MJ, Yon LS, Bing CH, Khalid M, Abdullah EC (2018) An overview of functionalised carbon nanomaterial for organic pollutant removal. *J Ind Eng Chem* 67:175–186 . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.028>
- Jung C, Son A, Her N, Zoh K, Cho J, Yoon Y (2015) Journal of Industrial and Engineering Chemistry Removal of endocrine disrupting compounds , pharmaceuticals , and personal care products in water using carbon nanotubes : A review. *J Ind Eng Chem* 27:1–11 . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.035>
- Kannan N, Sundaram MM (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study. *Dye Pigment* 51:25–40 . [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)
- Karaca S, Gürses A, Açıkyıldız M, Ejder (Korucu) M (2008) Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater* 115:376–382 . <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.008>
- Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M (2007) The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 147:297–306 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.003>
- Karpiński B, Szkodo M (2015) Clay Minerals – Mineralogy and Phenomenon of Clay Swelling in Oil & Gas Industry. *Adv Mater Sci* 15:37–55 . <https://doi.org/10.1515/adms-2015-0006>
- Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Nazli Z i. H, Bhatti HN, Nouren S (2018) Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J Mol Liq* 256:395–407 . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Kavitha D, Namasivayam C (2007) Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour Technol* 98:14–21 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.008>
- Kavitha D, Namasivayam C (2008) Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chem Eng J* 139:453–461 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.011>
- Kaykhani M, Sasani M, Marghzari S (2018) Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. <https://doi.org/10.13189/cme.2018.060201>
- Khan A, Wang J, Li J, Wang X, Chen Z, Alsaedi A, Hayat T, Chen Y, Wang X (2017) The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environ Sci Pollut Res* 24:7938–7958 . <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8>
- Khan S, Malik A (2018) Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. 4446–4458
- Kiernan JA (2001) Classification and naming of dyes , stains and urochromes. 2111:261–278
- Kiernan JA, Kiernan JA (2009) Classification and naming of dyes , stains and fluorochromes Classification and naming of dyes , stains and urochromes. 0295: . <https://doi.org/10.1080/bih.76.5-6.261.278>
- Kim SI, Yamamoto T, Endo A, Ohmori T, Nakaiwa M (2006) Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure. *Microporous Mesoporous Mater* 96:191–196 . <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.035>
- Kraft A (2007) Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int J Electrochem Sci* 2:355–385

- Kul AR, Koyuncu H (2010) Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 179:332–339 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.009>
- Kumar PA, Ray M, Chakraborty S (2007) Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *J Hazard Mater* 143:24–32 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.067>
- Kurniawan A, Sutiono H, Indraswati N, Ismadji S (2012) Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: Revisited of extended Langmuir model. *Chem Eng J* 189–190:264–274 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.070>
- Kušić H, Koprivanac N, Selanec I (2006) Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere* 65:65–73 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.053>
- Kuźniarska-Biernacka I, Biernacki K, Magalhães AL, Fonseca AM, Neves IC (2011) Catalytic behavior of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol transition metal complexes encapsulated in zeolite. *J Catal* 278:102–110 . <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.11.022>
- Langmuir I (1917) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.- Liquids. *J Franklin Inst* 184:721 . [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(17\)90088-2](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(17)90088-2)
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403 . <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lellis B, Fávaro-polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC (2019) Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lezehari M, Baudu M, Bouras O, Basly JP (2012) Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *J Colloid Interface Sci* 379:101–106 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.054>
- Li C, Yang X, Chen R, Pan J, Tian H, Zhu H, Wang X, Hagfeldt A, Sun L (2007) Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. 91:1863–1871 . <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.07.002>
- Li Q, Yue QY, Su Y, Gao BY, Li J (2009) Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite. *J Hazard Mater* 165:1170–1178 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.110>
- Li Y, Xiao H, Pan Y, Wang L (2018) Novel Composite Adsorbent Consisting of Dissolved Cellulose Fiber/Microfibrillated Cellulose for Dye Removal from Aqueous Solution. *ACS Sustain Chem Eng* 6:6994–7002 . <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00829>
- Lian L, Guo L, Guo C (2009) Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater* 161:126–131 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>
- Lima IS, Ribeiro ES, Airoidi C (2006) O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quim Nova* 29:501–506 . <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000300018>
- Lipatova IM, Makarova LI, Yusova AA (2018) Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. *Chemosphere* 212:1155–1162 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.158>
- Litter MI (2005) Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environ Photochem Part II* 325–366 . <https://doi.org/10.1007/b138188>
- Liu F, Liu Y, Xu Y, Ni L, Meng X, Hu Z, Zhong G, Meng M, Wang Y, Han J (2015) Efficient static and dynamic removal of Sr(II) from aqueous solution using chitosan ion-imprinted polymer functionalized with dithiocarbamate. *J Environ Chem Eng* 3:1061–1071 . <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.014>

- Liu M, Hou L an, Yu S, Xi B, Zhao Y, Xia X (2013) MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. *Chem Eng J* 223:678–687 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.088>
- LIU Z, ZHOU A, WANG G, ZHAO X (2009) Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder. *Chinese J Chem Eng* 17:942–948 . [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60300-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60300-6)
- Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G (2007) Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dye Pigment* 74:34–40 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.027>
- Lubda D, Lindner W, Quaglia M, Von Hohenesche CDF, Unger KK (2005) Comprehensive pore structure characterization of silica monoliths with controlled mesopore size and macropore size by nitrogen sorption, mercury porosimetry, transmission electron microscopy and inverse size exclusion chromatography. *J Chromatogr A* 1083:14–22 . <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.033>
- Luo Q, Hovsepian PE (2006) Transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy on the worn surface of nano-structured TiAlN/VN multilayer coating. *Thin Solid Films* 497:203–209 . <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.086>
- M, Hadri, Thèse de Doctorat : Etude de la rétention de colorants organiques par la Diatomite : Approches statique et dynamique, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des sciences de Tétouan, 19 décembre 2020.
- Ma L, Zhu J, Xi Y, Zhu R, He H, Liang X, Ayoko GA (2015) Simultaneous adsorption of Cd(II) and phosphate on Al13 pillared montmorillonite. *RSC Adv* 5:77227–77234 . <https://doi.org/10.1039/c5ra15744g>
- Ma Q, Shen F, Lu X, Bao W, Ma H (2013) Studies on the adsorption behavior of methyl orange from dye wastewater onto activated clay. *Desalin Water Treat* 51:3700–3709 . <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.782083>
- Ma Y, Lv L, Guo Y, Fu Y, Shao Q, Wu T, Guo S, Sun K, Guo X, Wujcik EK, Guo Z (2017) Porous lignin based poly (acrylic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites: Swelling behaviors and rapid removal of Pb (II) ions. *Polymer (Guildf)* 128:12–23 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.009>
- Mahmoodi NM (2015) Surface modification of magnetic nanoparticle and dye removal from ternary systems. *J Ind Eng Chem* 27:251–259 . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.042>
- Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M (2012) Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer. *Ind Crops Prod* 35:295–301 . <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.015>
- Mahmoodi NM, Salehi R, Arami M (2011) Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination* 272:187–195 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.023>
- 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* 32:274–283 . <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0216-y>
- Malash GF, El-Khaiary MI (2010) Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock. *J Colloid Interface Sci* 348:537–545 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.005>
- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM (2005) Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61:492–501 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.065>

- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM (2005a) Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 264:17–28 . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.03.027>
- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM (2005b) Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61:492–501 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.065>
- Mane VS, 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* 44:81–88 . <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.013>
- Marcucci M, Ciabatti I, Matteucci A, Vernaglione G (2003) Membrane technologies applied to textile wastewater treatment. *Ann N Y Acad Sci* 984:53–64 . <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb05992.x>
- Maréchal Y, Chanzy H (2000) The hydrogen bond network in I(β) cellulose as observed by infrared spectrometry. *J Mol Struct* 523:183–196 . [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00389-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00389-0)
- Martínez F, Calleja G, Melero JA, Molina R (2007) Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Appl Catal B Environ* 70:452–460 . <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.034>
- Martínez-Huitle CA, Brillas E (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl Catal B Environ* 87:105–145 . <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Martínez-Huitle CA, De Battisti A, Ferro S, Reyna S, Cerro-López M, Quiro MA (2008) Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes. *Environ Sci Technol* 42:6929–6935 . <https://doi.org/10.1021/es8008419>
- Marungrueng K, Pavasant P (2006) Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *J Environ Manage* 78:268–274 . <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.04.022>
- Mas Haris MRH, Sathasivam K (2009) The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers. *Am J Appl Sci* 6:1690–1700 . <https://doi.org/10.3844/ajassp.2009.1690.1700>
- Maulan S (2018) UNIVERSITI PUTRA MALAYSIA Editor-in-Chief. *Int J Sustain Trop Des Res Pract* 11:
- McCusker LB, Olson DH, Baerlocher C (2007) Atlas of Zeolite Framework Types
- McKay G, Porter JF, Prasad GR (1999) The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low- cost materials. *Water Air Soil Pollut* 114:423–438 . <https://doi.org/10.1023/A:1005197308228>
- Mehrabadi BAT, Eskandari S, Khan U, White RD, Regalbuto JR (2017) A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts
- MEMEE (2014) Valeurs Limites de Rejet à respecter par les déversements (Normes de pollution). *Preserv La Qual Des Ressources En Eau Lutte Contre La Pollut* 5–7
- Mi B, Wang J, Xiang H, Liang F, Yang J, Feng Z, Zhang T, Hu W, Liu X, Liu Z, Fei B (2019) Nitrogen self-doped activated carbons derived from bamboo shoots as adsorbent for methylene blue adsorption. *Molecules* 24: . <https://doi.org/10.3390/molecules24163012>
- Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U (2018) Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res* 139:118–131 . <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

- Mittal A, Malviya A, Kaur D, Mittal J, Kurup L (2007) Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. 148:229–240 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028>
- Mohamed A, Nasr B, Abdellatif G (2007) Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. 73:86–89 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.013>
- Mohammadi N, Khani H, Gupta VK, Amereh E, Agarwal S (2011) Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. J Colloid Interface Sci 362:457–462 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.067>
- Mohan D, Pittman CU (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. J Hazard Mater 142:1–53 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Morris PJT, Travis AS, History A, Morris BPJT, Travis AS (1992) A History of the International Dyestuff Industry A History Of The International Dyestuff Industry. 81:
- Murray HH (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. Appl Clay Sci 17:207–221 . [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8)
- Murugesan A (2007) Decolorization of textile dyes and their effluents using white rot fungi. 6:424–429
- Muthu SS, Approach AE Assessment of Environmental Impact by Grocery Shopping Bags Namasivayam C, Kavitha D (2002) <1-s2.0-S0143720802000256-main.pdf>. 54:47–58
- Nandi BK, Goswami A, Purkait MK (2009) Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. Appl Clay Sci 42:583–590 . <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Nguyen TA, Juang R (2013) Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes : A review. Chem Eng J 219:109–117 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>
- Nidheesh P V., Zhou M, Oturan MA (2018) An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere 197:210–227 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>
- Nitro ÁSÁ (2017) Classi fi cation of Dye and Pigments Á Chemical structure Á Indigo Á. 31–45 . <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7>
- Noroozi B, Sorial GA (2013) Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. J Environ Sci (China) 25:419–429 . [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6)
- Noroozi B, Sorial GA, Bahrami H, Arami M (2008) Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. Dye Pigment 76:784–791 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.003>
- Of D, By S, Singh P, Datta B (2001) O i g -w p s p e. 127:20–29
- Ofomaja AE (2007) Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. Chem Eng J 126:35–43 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.022>
- Ofomaja AE, Ho YS (2007) Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. Dye Pigment 74:60–66 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.014>
- Ogugbue CJ, Sawidis T (2011) Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by Aeromonas hydrophila Isolated from Industrial Effluent. 2011: . <https://doi.org/10.4061/2011/967925>
- Oguz E, Keskinler B (2005) Determination of adsorption capacity and thermodynamic parameters of the PAC used for bomaplex red CR-L dye removal. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 268:124–130 . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.026>

- Oickle AM, Goertzen SL, Hopper KR, Abdalla YO, Andreas HA (2010) Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* N Y 48:3313–3322 . <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004>
- Ola IO, Akintokun AK, Akpan I, Omomowo IO, Areo VO (2010) Aerobic decolourization of two reactive azo dyes under varying carbon and nitrogen source by *Bacillus cereus*. *African J Biotechnol* 9:672–677 . <https://doi.org/10.5897/AJB09.1374>
- Orts F, del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F (2018) Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. *J Electroanal Chem* 808:387–394 . <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.051>
- Outline C (2019) *Methods for Assessing Surface Cleanliness*
- Özacar M, Şengil IA (2005) Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour Technol* 96:791–795. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.07.011>
- Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS (2007) Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J Hazard Mater* 140:173–179 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.138>
- Ozdes D, Duran C, Senturk HB, Avan H, Bicer B (2014) Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral. *Desalin Water Treat* 52:208–218 . <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.787554>
- Özer A, Turabik M (2010) Competitive biosorption of acid dyes from binary solutions onto *enteromorpha prolifera*: Application of the first order derivative spectrophotometric analysis method. *Sep Sci Technol* 45:380–393 . <https://doi.org/10.1080/01496390903418071>
- Paillard H, Brunet R, Dore M (1988) Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *Water Res* 22:91–103 . [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90135-2)
- Pan Y, Shi X, Cai P, Guo T, Tong Z, Xiao H (2018) Dye removal from single and binary systems using gel-like bioadsorbent based on functional-modified cellulose. *Cellulose* 25:2559–2575 . <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1711-9>
- Paper R (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review. 97:1061–1085 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Papers C, Kr M (2015) Adsorption , chemisorption , and catalysis. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
- Park SM, Lee J, Jeon EK, Kang S, Alam MS, Tsang DCW, Alessi DS, Baek K (2019) Adsorption characteristics of cesium on the clay minerals: Structural change under wetting and drying condition. *Geoderma* 340:49–54 . <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.002>
- Parthasarathy P, Narayanan SK (2014) Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on. *Environ Prog Sustain Energy* 33:676–680 . <https://doi.org/10.1002/ep>
- Patel H (2019) Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl Water Sci* 9: . <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- Patel JP, Parsania PH (2017) *Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites*. Elsevier Ltd
- Pereira L, Alves M *Dyes — Environmental Impact and Remediation*
- Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dye Pigment* 61:121–139 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.009>
- Prakash NB, Sockan V, Jayakaran P (2014) Waste Water Treatment by Coagulation and Flocculation. *Certif Int J Eng Sci Innov Technol* 9001:2319–5967

- Publishing E, Shah M, Waste I, Limited ET (2014) Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation : A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. 2:231–242 . <https://doi.org/10.12691/ijebb-2-5-4>
- Qin JJ, Oo MH, Kekre KA (2007) Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Sep Purif Technol* 56:199–203 . <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.002>
- Rajkumar D, Kim JG (2006) Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J Hazard Mater* 136:203–212 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.096>
- Rao MN, Sultana R, Kota SH, Rao MN, Sultana R, Kota SH (2017) Chapter 5 – Hazardous Waste
- Raval N, Maheshwari R, Kalyane D, Youngren-Ortiz SR, Chougule MB, Tekade RK (2018) Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. Elsevier Inc.
- Ray SS, Gusain R, Kumar N (2020) Adsorption in the context of water purification
- Rehman MSU, Kim I, Han JI (2012) Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydr Polym* 90:1314–1322 . <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.078>
- Riazi M, Keshtkar AR, Moosavian MA (2014) Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling. *J Radioanal Nucl Chem* 301:493–503 . <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3129-7>
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001) Remediation of dyes in textile e , uent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. 77:247–255
- Rosenberg E (2008) Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography – mass spectrometry. 33–57 . <https://doi.org/10.1007/s00216-008-1977-0>
- Sven. L (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handl Band 24:1*
- Safinaz S (2015) Sensors and Actuators B: Chemical Synthesis of novel azo-bridged phthalocyanines and their toluene vapour sensing properties. 206:601–608 . <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.110>
- Saha P Das, Chakraborty S, Chowdhury S (2012) Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 92:262–270 . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.057>
- Saha TK (2010) Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution. *J Water Resour Prot* 02:898–906 . <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.210107>
- Sahni SK, Reedijk J (1984) Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coord Chem Rev* 59:1–139 . [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(84\)85053-5](https://doi.org/10.1016/0010-8545(84)85053-5)
- Sahoo TR, Prelot B (2020) Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. Elsevier Inc.
- Sandoval A, Hernández-Ventura C, Klimova TE (2017) Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel* 198:22–30 . <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>
- Saranraj P (2013) Bacterial biodegradation and decolourization of toxic textile azo dyes. 7:3885–3890 . <https://doi.org/10.5897/AJMR2013.5788>
- Sarat Chandra T, Mudliar SN, Vidyashankar S, Mukherji S, Sarada R, Krishnamurthi K, Chauhan VS (2015) Defatted algal biomass as a non-conventional low-cost adsorbent: Surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. *Bioresour Technol* 184:395–404 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.018>

- Saratale RG, Saratale GD, Chang JS, Govindwar SP (2011) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J Taiwan Inst Chem Eng* 42:138–157 . <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>
- Sarma GK, Sen Gupta S, Bhattacharyya KG (2019) Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environ Sci Pollut Res* 26:6245–6278 . <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>
- Sarma GK, SenGupta S, Bhattacharyya KG (2018) Adsorption of Monoazo Dyes (Crocein Orange G and Procion Red MX5B) from Water Using Raw and Acid-Treated Montmorillonite K10: Insight into Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Parameters. *Water Air Soil Pollut* 229: . <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3971-2>
- Savci S (2012) An Agricultural Pollutant : Chemical Fertilizer. 3:11–14
- Sellaoui L, Depci T, Kul AR, Knani S, Ben Lamine A (2016) A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon. *J Mol Liq* 214:220–230 . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.080>
- 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 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
- Senthilkumaar S, Kalaamani P, Subburaam C V. (2006) Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J Hazard Mater* 136:800–808 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.045>
- Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M (2009) Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 172:353–362 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.019>
- Shak KPY, Wu TY (2014) Coagulation-flocculation treatment of high-strength agro-industrial wastewater using natural *Cassia obtusifolia* seed gum: Treatment efficiencies and flocs characterization. *Chem Eng J* 256:293–305 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.093>
- Sharma B, Dangi AK, Shukla P (2018) Contemporary enzyme based technologies for bioremediation : A review. *J Environ Manage* 210:10–22 . <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.075>
- Shen D, Fan J, Zhou W, Gao B, Yue Q, Kang Q (2009) Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *J Hazard Mater* 172:99–107 . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.139>
- Simate GS, Cluett J, Iyuke SE, Musapatika ET, Ndlovu S, Walubita LF, Alvarez AE (2011) The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination* 273:235–247 . <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.035>
- Singh J, Ali A, Prakash V (2014) Removal of lead (II) from synthetic and batteries wastewater using agricultural residues in batch/column mode. *Int J Environ Sci Technol* 11:1759–1770 . <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0326-9>
- Singh RP, Singh PK, Gupta R, Singh RL (2019) Treatment and Recycling of Wastewater from Textile Industry
- Sivarajasekar N, Baskar R (2015) Biosorption of basic violet 10 onto activated *Gossypium hirsutum* seeds: Batch and fixed-bed column studies. *Chinese J Chem Eng* 23:1610–1619 . <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.08.029>
- Sposito G, Skipper NT, Sutton R, Park SH, Soper AK, Greathouse JA (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc Natl Acad Sci U S A* 96:3358–3364 . <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3358>

- Stasinakis AS (2008) Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - A mini review. *Glob Nest J* 10:376–385 .
<https://doi.org/10.30955/gnj.000598>
- State K (2013) Water Pollution: Sources , Effects , Control and Management. 4:65–68 .
<https://doi.org/10.5901/mjss.2013.v4n8p65>
- Su Y, Zhao B, Xiao W, Han R (2013) Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode. *Environ Sci Pollut Res* 20:5558–5568 . <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1571-7>
- Subbaiah MV, Kim DS (2016) Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicol Environ Saf* 128:109–117 . <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.016>
- Suksabye P, Thiravetyan P, Nakbanpote W (2008) Column study of chromium(VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *J Hazard Mater* 160:56–62 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.083>
- Tamez Uddin M, Rukanuzzaman M, Maksudur Rahman Khan M, Akhtarul Islam M (2009) Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *J Environ Manage* 90:3443–3450 .
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.030>
- Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH (2008) Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* 225:13–28 .
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.005>
- Tan KL, Hameed BH (2017) Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 74:25–48 .
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tapan KS, Karmaker S, Ichikawa H, Fukumori Y (2005) Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-3, 4',6-trisulfonate adsorption onto chitosan. *J Colloid Interface Sci* 286:433–439 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.037>
- Thamaraiselvan C, Noel M (2015) Membrane processes for dye wastewater treatment: Recent progress in fouling control. *Crit Rev Environ Sci Technol* 45:1007–1040 .
<https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900242>
- Thimiopoulos A, Vogiatzi A, Simandiras ED, Mousdis GA, Psaroudakis N (2014) Inorganica Chimica Acta Synthesis , characterization and theoretical studies of novel phthalocyanine complexes. *Inorganica Chim Acta* 412:121–127 .
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.11.040>
- Thomas HC (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J Am Chem Soc* 66:1664–1666 . <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Tor A, Cengeloglu Y (2006) Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *J Hazard Mater* 138:409–415 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.063>
- Tounsadi H, Khalidi A, Abdennouri M, Barka N (2016) Potential capability of natural biosorbents: *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. on the removal efficiency of dyes from aqueous solutions. *Desalin Water Treat* 57:16633–16642 .
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079739>
- Trujillo MC, Martín-Lara MA, Albadarin AB, Mangwandi C, Calero M (2016) Simultaneous biosorption of methylene blue and trivalent chromium onto olive stone. *Desalin Water Treat* 57:17400–17410 . <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1084599>
- Tsai WT, Hsu HC, Su TY, Lin KY, Lin CM, Dai TH (2007) The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J Hazard Mater* 147:1056–1062 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.141>

- Turabik M (2008) Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite : Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. 158:52–64 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.033>
- Umiejewska K (2019) Conversion of organic compounds into biogas on a full scale brewery WWTP using IC reactor. E3S Web Conf 116:5–11 .
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600095>
- Uzun I, Güzel F (2004) Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. J Colloid Interface Sci 274:398–412 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.022>
- Vadivelan V, Vasanth Kumar K (2005) Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. J Colloid Interface Sci 286:90–100 .
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- Vanhulle S, Trovaslet M, Enaud E, Lucas M, Taghavi S, Van Der Lelie D, Van Aken B, Foret M, Onderwater RCA, Wesenberg D, Agathos SN, Schneider YJ, Corbisier AM (2008) Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. Environ Sci Technol 42:584–589 . <https://doi.org/10.1021/es071300k>
- Vasudevan S, Oturan MA (2014) Electrochemistry: As cause and cure in water pollution-an overview. Environ Chem Lett 12:97–108 . <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0434-2>
- Verma P, Samanta SK (2018) Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water. Springer International Publishing
- Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow CWK, Saint C (2009) Adsorption of congo red by three Australian kaolins. Appl Clay Sci 43:465–472 .
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.008>
- Vogelpohl A, Kim SM (2004) Advanced oxidation processes (AOPS) in wastewater treatment. J. Ind. Eng. Chem. 10:33–40
- Walker GM, Weatherley LR (2001) Adsorption of dyes from aqueous solution - The effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. Chem Eng J 83:201–206 .
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00257-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00257-6)
- Walter G. Rothschild and A. O. Allen (1958) Studies in the Radiolysis of Ferrous Sulfate Solutions : III . Air-Free Solutions at Higher pH Author (s): Walter G . Rothschild and A . O . Allen Published by: Radiation Research Society Stable URL :
<http://www.jstor.org/stable/3570600> REFERENCES Link. 8:101–110
- Wang H, Chu PK (2013) Surface Characterization of Biomaterials. Elsevier
- Wang JL, Xu LJ (2012) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. Crit Rev Environ Sci Technol 42:251–325 .
<https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Wang L, Wang A (2007) Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. J Hazard Mater 147:979–985 .
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.145>
- Wang S, Ariyanto E (2007) Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. J Colloid Interface Sci 314:25–31 . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.032>
- Wang S, Zhu ZH, Coomes A, Haghseresht F, Lu GQ (2005) The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. J Colloid Interface Sci 284:440–446 .
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.050>
- Wang W, Huang G, An C, Xin X, Zhang Y, Liu X (2017) Transport behaviors of anionic azo dyes at interface between surfactant-modified flax shives and aqueous solution:

- Synchrotron infrared and adsorption studies. *Appl Surf Sci* 405:119–128 .
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.311>
- Wang X, Gu X, Lin D, Dong F, Wan X (2007) Treatment of acid rose dye containing wastewater by ozonizing - biological aerated filter. *Dye Pigment* 74:736–740 .
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.009>
- Wilson K, Yang H, Seo CW, Marshall WE (2006) Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresour Technol* 97:2266–2270 .
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.043>
- Wols BA, Hofman-Caris CHM (2012) Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res* 46:2815–2827 . <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>
- Wu X, Wu D, Fu R, Zeng W (2012) Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal. *Dye Pigment* 95:689–694 . <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.07.001>
- Xu Y, Langford CH (2001) UV- or Visible-Light-Induced Degradation of X3B on TiO₂ Nanoparticles : The Influence of Adsorption. 897–902 .
<https://doi.org/10.1021/la001110m>
- Xun E, Zhang Y, Zhao J, Guo J (2017) Ecotoxicology and Environmental Safety Translocation of heavy metals from soils into floral organs and rewards of *Cucurbita pepo* : Implications for plant reproductive fitness. *Ecotoxicol Environ Saf* 145:235–243 .
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.045>
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 209:172–184 .
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.00>
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 209:172–184 .
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yargeau V (2012) Water and wastewater treatment: Chemical processes. *Metrop Sustain Underst Improv Urban Environ* 1854:390–405 .
<https://doi.org/10.1533/9780857096463.3.390>
- Yildiz BS (2012) Water and wastewater treatment: Biological processes. *Metrop Sustain Underst Improv Urban Environ* 406–428 .
<https://doi.org/10.1533/9780857096463.3.406>
- Yoon YH, Nelson JH (1984) Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am Ind Hyg Assoc J* 45:509–516 .
<https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
- Yu J, Zhang X, Wang D, Li P (2018) Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Sci Technol* 77:1303–1312 .
<https://doi.org/10.2166/wst.2018.003>
- Yu S, Wang X, Ai Y, Tan X, Hayat T, Hu W, Wang X (2016) Experimental and theoretical studies on competitive adsorption of aromatic compounds on reduced graphene oxides. *J Mater Chem A* 4:5654–5662 . <https://doi.org/10.1039/c6ta00890a>
- Zaitan Hicham, Thèse de Doctorat : Etude de valorisation de la diatomite du Rif marocain comme adsorbant de composés organiques volatils (COV) générés par les procédés industriels, UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI FACULTE DES SCIENCES et TECHNIQUES TANGER, N° d'ordre 08/2005 (2005).
- Zebedius K, Bhaumik M, Stephen M, Maity A (2014) Journal of Industrial and Engineering Chemistry Breakthrough studies for Cr (VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite. *J Ind Eng Chem* 20:2208–2216 . <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.052>

- Zhang R, Zhang J, Zhang X, Dou C, Han R (2014) Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45:2578–2583 .
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.06.009>
- Zhang Y, Xia K, Liu X, Chen Z, Du H, Zhang X (2019) Synthesis of cationic-modified silica gel and its adsorption properties for anionic dyes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 102:1–8 .
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.05.005>
- Zhang Z, Moghaddam L, O'Hara IM, Doherty WOS (2011) Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chem Eng J* 178:122–128 .
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.024>
- Zhao B, Shang Y, Xiao W, Dou C, Han R (2014) Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *J Environ Chem Eng* 2:40–45 . <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.025>
- Zhao D, Zhang W, Chen C, Wang X (2013) Adsorption of Methyl Orange Dye Onto Multiwalled Carbon Nanotubes. *Procedia Environ Sci* 18:890–895 .
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.120>

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Résumé de la thèse

Les eaux usées des industries de textiles sont toxiques et cancérigènes pour la vie aquatique et les êtres humains. La technologie d'adsorption a suscité un intérêt considérable en tant que l'une des approches les plus pratiques et les plus efficaces pour le traitement de ces eaux usées. Cependant, l'utilisation des adsorbants peu coûteux et respectueux de l'environnement a fait l'objet des études en tant qu'alternatives idéales au processus d'adsorption des colorants des eaux usées.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'élimination des colorants textiles des solutions monocomposants et multicomposants par l'argile naturelle et le cupressus sempervirens dans des systèmes batch et continu. Le Bleu de Méthylène, le Rouge Congo, le Bleu Basique 3 et l'Orange de Méthyl ont été utilisés comme composés modèles.

L'adsorption des colorants de Bleu de Méthylène, de Rouge Congo, de Bleu Basique 3 et d'Orange de Méthyl a été étudiée dans un système batch. Des paramètres tels que la concentration initiale de colorant, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température ont été réalisés pour contrôler les conditions de fonctionnement. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le processus d'adsorption est une réaction rapide et spontanée. Un modèle cinétique de pseudo-second ordre fournit la meilleure adéquation aux données expérimentales de l'adsorption des colorants sur l'argile naturelle et le cupressus sempervirens. Les données de l'isotherme d'adsorption des colorants sur les deux matériaux ont été bien ajustées au modèle de Langmuir.

Des études sur colonne d'adsorption à lit fixe ont été réalisées pour évaluer la performance de cupressus sempervirens pour l'élimination des colorants de l'eau dans des solutions simples, multicomposants. Les effets de la masse du lit (hauteur de lit) et de la concentration initiale des colorants sur les courbes de percée ont été évalués et une performance notable de la capacité d'adsorption a été obtenue pour une masse élevée d'adsorbant et une faible concentration en colorant à l'entrée de la colonne. Les données expérimentales concordent bien avec le modèle de Thomas et Yoon-Nelson. Sur la base des données recueillies en mélange binaire, on peut conclure que la sorption des colorants sur le cupressus sempervirens est compétitive.

Mots clés : Adsorption – Dynamique – Monocomposant – Multicomposants – Argile – Cupressus Sempervirens – Colorant textile.