

N° d'ordre:



**UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE**  
**Faculté des Sciences et Techniques**  
**Béni-Mellal**



*Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques*  
*Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé (RNES)*

# THÈSE

Présentée par

**Youness ACHOUR**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-Physique et Analytique

---

## **Élimination des polluants chimiques en milieu aqueux par utilisation d'un nouvel adsorbant : *Bombax buonopozense***

---

Soutenue publiquement le **16 Novembre 2019** devant la Commission d'Examen :

<b>Said MELLIANI</b>	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques Beni-Mellal, Maroc	Président
<b>Latifa BOUISSANE</b>	Professeur, Faculté Polydisciplinaire Beni-Mellal, Maroc	Rapporteur
<b>Said LAZAR</b>	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, Maroc	Rapporteur
<b>Rachid MAMOUNI</b>	Professeur, Faculté des Sciences Agadir, Maroc	Rapporteur
<b>Mohammadine EL HADDAD</b>	Professeur, Faculté Polydisciplinaire Safi, Maroc	Co-Directeur de thèse
<b>Mostafa KHOULI</b>	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques Beni-Mellal, Maroc	Co-Directeur de thèse
<b>Abderrafia HAFID</b>	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques Beni-Mellal, Maroc	Directeur de thèse

# Dédicace

*Avec tout mon amour éternel et avec l'intensité de mes émotions, je dédie ce modeste travail*

*À mon père ABDELAZIZ ACHOUR que dieu vous protège*

*À ma mère FATIMA MOUSSA que dieu vous protège*

*À mes frères et sœurs*

*À tous mes amis et chers collègues*

*À mes chers professeurs*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ....*

# *Remerciements*

Les travaux de recherches de cette thèse ont été réalisés en étroite collaboration entre le Laboratoire de chimie organique et analytique à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal et le Laboratoire de Chimie Analytique et Moléculaire à la Faculté Poly-Disciplinaire de Safi sous la direction du Professeur Abderrafia HAFID. Je le remercie chaleureusement de m'avoir encadré tout au long de mes recherches.

Mes remerciements chaleureuse s'adressent principalement au Professeur Mohammadine EL HADDAD de m'avoir guidé tout au long de mes années de recherches. Je le prie de bien vouloir trouver ici, l'expression de toute ma gratitude, pour son encadrement, sa rigueur scientifique et de ses qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur Mostafa KHOULI qui a conjointement dirigé mes travaux de recherches. Je le remercie de sa grande disponibilité, ses idées précieuses et pertinentes quant à la réalisation des travaux de ma thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur Said MELLIANI, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal de l'intérêt qu'il a donné à la recherche scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur Said LAZAR, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia d'avoir accepté de rapporter mes travaux de recherches et de siéger parmi les membres de jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur Rachid MAMOUNI, Professeur à la Faculté des Sciences Agadir d'avoir accepté de juger ce travail et d'honorer de sa présence le jury de ma thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame Latifa BOUISSANE, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Beni Mellal qui a accepté de siéger parmi les membres de la commission d'examen.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur Said MELLIANI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal qui a conjointement dirigé mes travaux de recherches et d'avoir accepté de présider la commission d'examen et pour son soutien moral.

Mes remerciements sont adressés également aux Professeurs du Laboratoire de Chimie Analytique et Moléculaire, notamment, My Rachid LAAMARI, Hafid ANANE, Salah RAFQAH, Salah-Eddine STIRIBA, Mamoune ELHIMRI, pour l'aide constant qu'ils m'ont apporté durant la réalisation des travaux de mes recherches.

Je tiens à remercier tous le personnel de Faculté Poly-Disciplinaire de Safi ainsi que mes collègues doctorants pour la bonne ambiance qu'ils su créer au sein de notre laboratoire de recherches.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# *Résumé*

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle constitue une source de dégradation de l'environnement. Actuellement, la pollution suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale. La dépollution des eaux contaminées par les colorants s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement. A cette fin, beaucoup de techniques de traitement ont été développées, mais malheureusement, ces technologies sont coûteuses. Il faut noter qu'il existe une méthode simple pour le traitement des eaux de rejet industriel et qui est l'adsorption. Cette technique est très attrayante pour sa simplicité et son faible coût. Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination de certains colorants synthétiques industriels par adsorption sur l'écorce *Bombax buonopozense*. Des tests d'adsorption réalisés sur des solutions synthétiques de colorant montrent que l'efficacité de l'élimination dépend de plusieurs paramètres tels que la dose, concentration, pH et Température. On note ici qu'une étude cinétique et thermodynamique a été aussi élaborée. Un plan d'expérience complet a été utilisé afin de déterminer une combinaison des paramètres pour un pourcentage d'élimination élevé. un autre plan d'optimisation composite centré a été utilisé également afin d'optimiser les conditions opératoires. La méthode de DFT (Densité Fonctionnelle Théorique) a été utilisée avec succès pour interpréter la sélectivité d'un colorant cationique à partir d'un mélange de plusieurs colorants.

Mots clés : Colorants synthétiques, Adsorption, *Bombax buonopozense*, plan d'expériences et DFT.

# *Liste des publications et communications*

## **Publications**

1. **Y.ACHOUR**, M.KHOUILI, A.HAFID, S.MELLIANI, M.R.LAAMARI, M.EL HADDAD. International Journal of Environmental Research (2018) 12(6)789-802. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0131-x> (I.F: 1.488)
2. **Y.ACHOUR**, M.KHOUILI, A.HAFID, S.MELLIANI, M.R.LAAMARI, M.EL HADDAD. Adsorption of cationic dye onto Bombax Buonopozense Using factorial experimental design. (**Submitted**)
3. **Y.ACHOUR**, M.KHOUILI, A.HAFID, S.MELLIANI, M.R.LAAMARI, M.EL HADDAD. Adsorptive investigations for competitive and removal of ternary dyes from aqueous media: A DFT study. (**Submitted**)
4. **Y.ACHOUR**, M.KHOUILI, A.HAFID, S.MELLIANI, M.R.LAAMARI, M.EL HADDAD. Simultaneous adsorption of two cationic dyes: screening and central composite design optimization. (**Submitted**)

## **Communications**

1. **Y.ACHOUR**, M.KHOUILI, A.HAFID, S.MELLIANI, M.R.LAAMARI, M.EL HADDAD, "Simultaneous adsorption of two cationic dyes: screening and optimization", International Congress "Materials Applied to the Environment", July 5-7, 2018, Agadir, Morocco.
2. **Y.ACHOUR**, A.EL KASSIMI, A.REGTI, H.ACHIBAT, M.KHOUILI, A.HAFID, M.EL HADDAD, "ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ONTO BOMBAX BUONOPOZENSE USING FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN", 1st National Doctoriales of the Moroccan Society of Therapeutic Chemistry, May 03-04, 2017, Agadir, Morocco.

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1</b>	Les principaux groupes chromophores et auxochromes	7
<b>Tableau 2</b>	Quelques données caractéristiques des colorants étudiées	51
<b>Tableau 3</b>	Composition chimique de l'adsorbant BBP avant et après l'adsorption	57
<b>Tableau 4</b>	Principaux facteurs et niveaux du plan expérimental	64
<b>Tableau 5</b>	Coefficients estimés des facteurs et de leurs effets et pourcentage de la contribution	65
<b>Tableau 6</b>	Analyse de la variance (ANOVA) du nouveau modèle	66
<b>Tableau 7</b>	Matrice expérimentale, résultats réels et prévus du système BM-BBP	68
<b>Tableau 8</b>	Constantes cinétiques d'adsorption du BM sur BBP	74
<b>Tableau 9</b>	Résultats des différents diagrammes isothermes du système BM-BBP	75
<b>Tableau 10</b>	Paramètres thermodynamiques du système BM-BBP à diverses températures	76
<b>Tableau 11</b>	Matrice de conception composite centrale de deux variables pour l'adsorption simultanée des colorants avec des valeurs expérimentales et prédites de R% de BB41 et SAF	81
<b>Tableau 12</b>	Somme séquentielle des carrés du modèle pour le mélange du BB41 et SAF	82
<b>Tableau 13</b>	Statistiques sommaires du modèle pour le mélange BB41 et SAF	82
<b>Tableau 14</b>	Analyse de la variance (ANOVA)	84
<b>Tableau 15</b>	Données cinétiques pour BB41 et SAF en mélange simple et binaire	88
<b>Tableau 16</b>	Données des isothermes pour BB41 et SAF dans les systèmes uniques et binaires	89
<b>Tableau 17</b>	Paramètres cinétiques pour l'élimination par adsorption sur adsorbant BBP des colorants BB41 et BY28 en mode unique et en mélange	101
<b>Tableau 18</b>	Paramètres des isothermes des équations de Langmuir et de Freundlich pour les colorants BB41 et BY28 en système simple et binaire	102
<b>Tableau 19</b>	Descripteurs chimiques quantiques des colorants BB41 et BY28 calculés à B3LYP / 6-31G (d, p)	104
<b>Tableau 20</b>	Prédiction théorique des sites réactifs à l'aide de la fonction de Parr pour les colorants BB41 et BY28	107

<b>Tableau 21</b>	Paramètres cinétiques pour l'élimination par adsorption sur les adsorbants BBP des colorants BB41, SAF et BY28 et en mélange	116
<b>Tableau 22</b>	Paramètres des isothermes des équations de Langmuir et de Freundlich pour BB41, SAF et BY28 dans le système simple et ternaire	117
<b>Tableau 23</b>	Descripteurs chimiques quantiques des colorants BB41, SAFRANIN et BY28 calculés à B3LYP/6-31G (d,p)	120
<b>Tableau 24</b>	Prévision théorique des sites réactifs en utilisant la fonction de Parr pour les colorants BB41, SAFRANIN et BY28	127



# Liste des figures

<b>Figure 1</b>	Structure générale des colorants azoïques	9
<b>Figure 2</b>	Structure générale des colorants triphénylméthanes	10
<b>Figure 3</b>	Structure générale des colorants indigoïdes	10
<b>Figure 4</b>	Structure générale des colorants xanthènes	11
<b>Figure 5</b>	Structure générale des colorants anthraquinoniques	11
<b>Figure 6</b>	Structure générale des colorants phtalocyanines	12
<b>Figure 7</b>	Structure générale des colorants nitrés et nitrosés	12
<b>Figure 8</b>	Le rouge acide 88, colorant acide utilisé pour produire des fils de laine rouge	13
<b>Figure 9</b>	Le bleu de méthylène, colorant basique	14
<b>Figure 10</b>	Schéma synthétique d'un colorant développé ou azoïque insoluble	15
<b>Figure 11</b>	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	22
<b>Figure 12</b>	Procédés d'oxydation avancée	33
<b>Figure 13</b>	Caractéristiques et effets du radical hydroxyle	33
<b>Figure 14</b>	Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1	35
<b>Figure 15</b>	Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux	36
<b>Figure 16</b>	Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux	36
<b>Figure 17</b>	Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur	37
<b>Figure 18</b>	Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse	38
<b>Figure 19</b>	La distribution de l'LUMO dans le BB41	43
<b>Figure 20</b>	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières (FMO), HOMO et LUMO	44
<b>Figure 21</b>	Structures chimiques des colorants industriels étudiés	50
<b>Figure 22</b>	Spectres d'absorbance des colorants étudiés	51
<b>Figure 23</b>	Arbre <i>Bombax buonopozense</i>	53
<b>Figure 24</b>	Protocole de préparation du BBP	55
<b>Figure 25</b>	Poudre de l'écorce du <i>Bombax buonopozense</i> après traitement	55

<b>Figure 26</b>	Spectre FTIR de l'adsorbant BBP	56
<b>Figure 27</b>	Image MEB du BBP avant (a) et après (b) l'adsorption du bleu de méthylène	57
<b>Figure 28</b>	Spectres EDX d'analyse élémentaires avant (a) et après (b) le test d'adsorption du bleu de méthylène	58
<b>Figure 29</b>	Détermination du pH zéro point charge	59
<b>Figure 30</b>	Diagramme de Pareto relatif au système BM-BBP	66
<b>Figure 31</b>	Efficacité prédite contre l'expérimentale du système BM-BBP	69
<b>Figure 32</b>	Principaux diagrammes d'effets des facteurs du système BM-BBP	70
<b>Figure 33</b>	Tracés de contour pour les effets d'interaction du système BM-BBP	71
<b>Figure 34</b>	Surfaces 3D pour des interactions	72
<b>Figure 35</b>	Modèle de pseudo second ordre du système BM-BBP	74
<b>Figure 36</b>	Les spectres uniques et le spectre binaire des colorants BB41 et SAF	78
<b>Figure 37</b>	Diagramme de Pareto pour BB 41 (a) et SAF (b)	79
<b>Figure 38</b>	Graphiques de l'adéquation du modèle : graphique réel vs prédite pour BB41 (a <sub>1</sub> ) et SAF (a <sub>2</sub> ), tracé normal des résidus pour BB41 (b <sub>1</sub> ) et SAF (b <sub>2</sub> )	83
<b>Figure 39</b>	Tracés de surface de réponse représentant l'effet des variables de processus sur la suppression de BB41 et de SAF	86
<b>Figure 40</b>	Modèle de pseudo-second ordre pour les systèmes uniques et binaires des colorants BB41 et SAF	88
<b>Figure 41</b>	Spectres d'absorption de BB41 ; BY28 et leurs mélange	92
<b>Figure 42</b>	Effet de la dose d'adsorbant BBP sur l'efficacité d'élimination de BB41 et BY28 dans un système unique	93
<b>Figure 43</b>	Adsorption compétitive du BB41 et BY28 sur BBP	94
<b>Figure 44</b>	Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination de BB41 et BY28, dans le système simple (S) et binaire (B) sur BBP	97
<b>Figure 45</b>	Effet du pH sur l'efficacité d'élimination (%) des BB41 et BY28 dans les solutions simples et binaires	99
<b>Figure 46</b>	Tracé d'équation du modèle de pseudo-second ordre pour les systèmes simples et binaires des colorants BB41 et BY28	100
<b>Figure 47</b>	La courbe isotherme de Langmuir ( $C_e/q_e$ en fonction de $C_e$ ) et Freundlich ( $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ ) de BB41 et BY28	103

<b>Figure 48</b>	HOMO orbitale moléculaire la plus occupée et densité de LUMO orbitale moléculaire la plus basse inoccupée de BB41 et BY28 par DFT au niveau de B3LYP / 6-31G (d, p)	106
<b>Figure 49</b>	(a) spectres d'absorption de BB41, SAF et BY28 ; et leur spectre de mélange et (b) les spectres dérivés de BB41, SAF et BY28 et leur spectre de mélange	110
<b>Figure 50</b>	Effet de la dose d'adsorbant BBP sur l'efficacité d'élimination des BB41, SAF et BY28 dans un seul système	111
<b>Figure 51</b>	Concurrence d'adsorption de BB41, SAF et BY28 sur des sites adsorbants BBP	112
<b>Figure 52</b>	Effet du pH sur l'efficacité d'élimination (%) des colorants BB41, SAF et BY28 dans des solutions simples et ternaires	114
<b>Figure 53</b>	Tracé de l'équation du modèle pseudo-second ordre pour les systèmes simple et ternaire des colorants BB41, SAF et BY28	116
<b>Figure 54</b>	Carte électrostatique moléculaire de BB41 (a), SAF (b) et BY28 (c)	120
<b>Figure 55</b>	L'orbitale moléculaire la plus occupée HOMO, et LUMO l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée de BB41, SAFRANIN et BY28 par DFT à la B3LYP / 6-31G (d, p)	124

# *Liste des abréviations*

ANOVA : Analyse de Variance

ASD : Densité de Spin Atomique

BBP : Bombax Buonopozense

BB41 : Basique Bleu 41

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BM : Bleu de Méthylène

BY28 : Jaune Basique 28

CV : Coefficient de Variation

DBO<sub>5</sub> : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

Ddl : Degré de Liberté

DFT : Densité Fonctionnelle Théorique

EDX : Analyse Élémentaire de Surface

HDPy : Hexadecylpyridinium

HOMO : Orbitales Moléculaires Haut Occupés

HSAB : Acides et Bases Durs et Mous

HSD : Diffusion Homogène de Surface

IC : carmine d'indigo

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

LUMO : Orbitales Moléculaires Bas Occupés

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MEP : Potentiel Electrostatique Moléculaire

MO : Orange de méthyle

OF : Orbitales Frontières

OM : Orbitales Moléculaires

OMF : Orbitales Moléculaires Frontières

PA : Précision Adéquate

PDM : Modèle de Diffusion des Pores

PH<sub>ZPC</sub> : pH Zéro Point Charge

POA : Procèdes d'Oxydation Avancé

PR : Rouge de phénol

PRESS : Somme des Carrés des Erreurs Résiduelle Prédite

SAF : Safranine

SC : Somme des Carrés

SPD : Sous-Produits de Chloration

Std.Dev : Ecart Type

TCE : Tétracyanoéthylène

THM : Trihalométhanes

# Sommaire

Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b>	
Introduction	4
Secteur de textile au Maroc	4
Les colorants	5
1) Origine des colorants	5
2) Origine de la coloration	5
3) Classification des colorants	7
3.1) Classification technique	7
3.1.1) Colorants naturels	8
3.1.2) Colorants synthétiques	8
3.2) Classification chimique	9
3.2.1) Les colorants azoïques	9
3.2.2) Les colorants triphénylméthanés	10
3.2.3) Les colorants indigoïdes	10
3.2.4) Les colorants xanthènes	11
3.2.5) Les colorants anthraquinoniques	11
3.2.6) Les colorants phtalocyanines	12
3.2.7) Les colorants nitrés et nitrosés	12
3.3) Classification tinctoriale	12
3.3.1) Les colorants acides ou anioniques	13
3.3.2) Les colorants basiques ou cationiques	13
3.3.3) Les colorants de cuve	14
3.3.4) Les colorants réactifs	14
3.3.5) Les colorants dispersés	14
3.3.6) Les colorants directs	15
3.3.7) Les colorants développés ou azoïques insolubles	15
4) Toxicité des colorants synthétiques	16
5) Dangers environnementaux	16
5.1) Les dangers évidents	17
5.2) Les dangers à long terme	18
Notions et généralités du phénomène d'adsorption	18
1) Historique et définitions	18
2) Types d'adsorption	19
2.1) L'adsorption physique	19
2.2) L'adsorption chimique	20
2.3) Les applications de l'adsorption	21
2.4) Facteurs a effets significatif sur le phénomène d'adsorption	22

2.5) Mécanisme d'adsorption	22
Isothermes d'adsorption	23
1) Langmuir	23
2) Freundlich	25
Cinétique d'adsorption	26
1) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagrange)	28
2) Modèle cinétique du pseudo-second ordre	28
3) Modèle de la diffusion intra-particules	29
4) Modèle d'Elovich	30
Autres méthodes de décoloration	30
1) Filtration membranaire	30
2) Coagulation/floculation	31
3) Décoloration biologiques	31
4) Procédés Oxydation avancés (POA)	32
Plan d'expérience – criblage, modélisation et optimisation	34
1) Méthode des plans d'expériences	34
2) Plan factoriel complet	34
3) Plan d'optimisation	39
Méthodes Computationnelle - DFT	40
1) Introduction	40
2) Principe de base	41
3) Etudes théoriques de la réactivité chimique	42
4) La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)	42
5) Indices globaux de la DFT	44
5.1) Potentiel chimique électronique	44
5.2) Dureté et mollesse globale	45
5.3) Indice d'électrophilie globale	45
5.4) Indice de nucléophilie globale	46
5.5) Indices locaux de la DFT	46
5.5.1) Fonction Parr	47
5.5.2) Electrophilie locale	48
5.5.3) Nucléophilie locale	48
<b>Chapitre II : Matériels, Méthodes et Caractérisations</b>	
Caractéristiques des colorants et spectres d'absorbance	50
Techniques de caractérisations	51
1) Spectroscopie UV – Visible	51
2) Spectroscopie Infra Rouge (FT-IR)	52
3) Microscopie Electronique à Balayage	53
Préparation et caractérisations du support Bombax buonopozense	54
Protocole expérimental	58
1) Préparation des solutions des colorants étudiés	58
2) Détermination du pH zéro charge du Bombax buonopozense	59

3) Processus expérimentaux dans une étude d'adsorption	59
<b>Chapitre III : Résultats relatifs à l'élimination des colorants industriels-plan factoriel complet et plan d'optimisation</b>	
Etude d'adsorption du bleu de méthylène par plan factoriel complet	63
1) Modèle mathématique	63
2) Analyse de la variance (ANOVA)	65
3) Effets des facteurs principaux	69
4) Interactions et surface de réponses	70
5) Optimisation du processus	72
6) Etude cinétique	73
6.1) Pseudo-premier ordre	73
6.2) Pseudo-second ordre	73
7) Isothermes d'adsorption	74
8) Etudes thermodynamiques	75
9) Conclusion	76
Elimination du BB41 et Safranine en mélange binaire par BBP-plan composite centré	78
1) Spectre d'absorbance	78
2) Effets significatifs des facteurs principaux du plan Plackett-burman	79
3) Modélisation mathématique et analyse	80
4) Adéquation du modèle mathématique développé	83
5) Analyse de la variance (ANOVA)	84
6) Tracés de surface de réponse – 3D	85
7) Optimisation et confirmation	87
8) Etude cinétique	87
9) Isothermes d'adsorption	89
10) Conclusion	89
<b>Chapitre IV : Résultats relatifs à l'élimination des colorants industriels, étude théorique par DFT</b>	
Etude expérimentale et théorique pour l'élimination compétitive de deux colorants cationiques sur BBP	92
1) Spectre d'absorbance	92
2) Effet de la masse d'adsorbant BBP sur l'adsorption des colorants en système unique	93
3) L'adsorption compétitive des colorants BB41 et BY28 sur l'adsorbant BBP	93
4) Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant	94
5) Effet du pH dans le système simple et binaire	98
6) Etude cinétique	99
7) Isothermes d'adsorption	101



8) Explication d'adsorption en utilisant les informations DFT	103
8.1) Réactivité moléculaire globale	103
8.2) Réactivité moléculaire locale	107
9) Conclusion	108
Etude expérimentale et théorique pour l'élimination compétitive de trois colorants cationiques sur BBP	109
1) Spectre d'absorbance et spectrophotométrie dérivée	109
2) Effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination – système unique	111
3) Adsorption compétitive de BB41, Safranine et BY28 sur BBP	111
4) Effet du pH dans les systèmes simple et ternaire	112
5) Etude cinétique	115
6) Isothermes d'adsorption	117
7) Explication théorique de l'adsorption ternaire par les études DFT	117
7.1) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	117
7.2) Analyse des paramètres DFT (HOMO, LUMO, dureté et douceur	120
7.3) Réactivité moléculaire locale – fonction Parr	125
8) Conclusion	127
Conclusion générale	130
Références	133

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution.

La contamination et la pollution de l'eau est en état croissant. Plusieurs activités l'ont fait devenir dans un état alarmant. En effet, différentes activités industriels sont la cause de la dégradation de l'eau. La pollution par des substances chimiques constitue aussi une participation à la détérioration de la qualité physico chimique de l'eau. Parmi ces substances chimiques, on peut citer les métaux lourds, les rejets issus des activités de plastique, papier, cuir, lessive, pharmacie, textile... Les substances chimiques rejetées en milieux aquatiques deviennent nuisibles et dangereuses que ça soit pour les animaux ou pour la santé humaine.

En outre, les colorants rejetés dans les sources naturelles d'eau réduisent non seulement la quantité d'oxygène dissous, mais affectent également la stabilité de l'écosystème, résultant des propriétés toxicologiques des colorants, et également cancérigènes et mutagènes pour la vie aquatique et la santé humaine. Ce qui nécessite un éventuel traitement de ces colorants avant d'être déchargés, en utilisant les méthodes les plus connues, telles que la technique électrochimique, la séparation par membrane, l'ozonation, l'adsorption, la coagulation et la floculation.

Dans ce rapport de thèse, nous allons détailler l'élimination des colorants industriels contenus dans des solutions aqueuses en utilisant la méthode d'adsorption. Cette technique a été largement utilisée pour éliminer plusieurs types de composés chimiques et a donné des résultats très satisfaisants. Elle était également une technique facile en termes de manipulation et de faible coût. C'est une technique importante qui utilise la capacité d'un adsorbant à retenir un composé chimique à sa surface dans des conditions appropriées. Il existe de nombreux types d'adsorbants préparés selon certains procédés en utilisant des matériaux d'origine animale ou végétale. À cet égard, nous avons apporté une contribution en choisissant un nouvel adsorbant utilisé pour la première fois afin d'éliminer les colorants industriels contenus dans des solutions aqueuses. Le choix de cet adsorbant s'appuie sur le fait qu'il est de nature abondante, moins coûteux et ne nécessite pas de traitement rigoureux.

Les travaux de recherches présentés sont organisés en quatre chapitres. En fait, le premier chapitre est réservé à une revue la bibliographique des processus d'adsorption des colorants

industriels. Une attention particulière est également accordée à la présentation et à la classification des différents types de colorants industriels, à leurs toxicités et à leurs caractéristiques environnementales. Nous décrivons spécialement les principes et les bases de l'adsorption et les facteurs pouvant influencer le processus et le rendement. Sans oublier, les différents types d'isothermes et de cinétiques d'adsorption qui seront également définis dans ce chapitre. Les théories des modèles expérimentaux et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sont également décrites afin de modifier certains résultats souhaités concernant l'adsorption compétitive entre des colorants dans une matrice complexe dans une solution aqueuse.

Le deuxième chapitre décrit la méthode de préparation du Bombax Buonopozense en tant qu'adsorbant utilisé pour éliminer les colorants industriels, les colorants utilisés dans nos études et la caractérisation physico-chimique du Bombax Buonopozense. Les colorants utilisés sont : le Safranine, Bleu de Méthylène, Bleu Basique 41 et Jaune Basique 28. La caractérisation de cet adsorbant préparé a été réalisée par Infra-Rouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse élémentaire et détermination du pH zéro point charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ).

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats d'élimination du colorant à l'aide du Bombax Buonopozense. En effet, une étude a été menée sur un plan factoriel complet de certains paramètres d'adsorption du Bleu de Méthylène : la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du BM, le pH et la température. Une autre étude réalisée avec un mélange binaire du Basic Blue 41 et Safranine, en utilisant un plan de criblage de Plackett-burman, a 5 facteurs : la concentration initiale du BB41 et SAF, la masse du BBP, le pH et la température. Une Analyse de Pareto est effectuée pour sélectionner le pH et la masse d'adsorbant comme facteurs influents pour l'élaboration d'un plan d'optimisation composite centré. Nous avons mené également une étude cinétique à l'aide de deux modèles cinétiques : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. De plus, les modèles d'isothermes d'adsorption ont été testés dans des systèmes simples et binaires étudiés, qui sont : le modèle de Langmuir et de Freundlich. L'étude thermodynamique est également réalisée, ce qui permettra de prédire la faisabilité, la spontanéité, la nature de la réaction et une idée du désordre du processus d'adsorption.

Le quatrième chapitre décrit l'adsorption de colorants cationiques à la surface de Bombax Buonopozense en mélange binaire et ternaire, et confirme également les résultats expérimentaux obtenus par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Nous terminerons par une conclusion générale résumant les travaux déjà réalisés, les résultats obtenus, l'hypothèse exposée ainsi que certaines perspectives.

# CHAPITRE I

## **I) Introduction**

Au cours de ce chapitre de bibliographie, on s'est concentré à traiter les données sur la pollution par les colorants issus du secteur de textile, leurs effets sur l'environnement et aussi leurs toxicité, la description du processus d'adsorption, aussi les facteurs influents ou qui peuvent avoir un effet significatif sur le pourcentage d'élimination, les cinétiques et les différents isothermes d'adsorption. la méthode des plans d'expériences a été utilisée dans le but d'élaborer un modèle linéaire qui facilite une prédiction ultérieure du rendement d'élimination que ce soit un plan de criblage ou bien d'optimisation, et la méthode computationnelle DFT pour expliquer le comportement des colorants dans le système d'adsorption .

Dans un premier temps nous décrivons les principales définitions et classifications des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement ainsi leurs toxicités.

Ensuite, on présente les principes de base concernant le phénomène d'adsorption, Les principaux types d'adsorption ainsi que ses principales applications qui sont également détaillées, aussi les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption.

Les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués. Nous présenterons également quelques procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels.

Finalement, une méthodologie détaillée d'un plan d'expérience de criblage et d'optimisation ainsi qu'une étude théorique computationnelle DFT est établie.

## **II) Secteur de textile au Maroc**

Les premiers sites de l'industrie du textile et de l'habillement au Maroc ont débuté en 1960 aux alentours de 50 entreprises. Elles étaient dans leur majorité des unités intégrées : filature, tissage, et finissage.

A cette époque l'industrie du textile et de l'habillement ne couvrait que 25 à 30 % des besoins de la consommation nationale. Actuellement, l'industrie de textile au Maroc est considérée comme l'un des principaux secteurs influent sur le PIB (produit intérieur brut) et sur le plan économique et social, avec 1800 entreprises, réparties sur l'ensemble du territoire nationale et emploie plus de 200000 personnes, c'est-à-dire 39% de l'effectif industriel du pays.

L'industrie textile est le meilleur exportateur des industries de transformation, avec près de 38% de la part du marché ce qui correspond à 25,5 milliards de dirhams de chiffre d'affaires à l'exportation d'après les statistiques des années anciennes [1]. L'emplacement géographique du

royaume, et aussi sa proximité de l'Union Européenne à mi-chemin entre l'Europe et l'Afrique, ont permis de jouer un rôle très important dans l'industrie du textile au niveau mondial (6<sup>ème</sup> exportateur à l'échelle européenne).

Ces activités de textile, génèrent des rejets divers chargés non seulement en colorants, mais aussi en d'autres composés toxiques, ce qui engendre une détérioration du système environnementale sans équivoque, et explique les multiples efforts déployés par les chercheurs, à travers le monde pour mettre fin à ce danger qui menace notre milieu vital.

### **III) Les colorants**

#### **1) Origine des colorants**

Depuis le début de l'humanité, l'histoire des couleurs et celle du textile sont liées. A travers des siècles, la production textile a entraîné l'avancement des recherches et des expérimentations sur les colorants et les techniques de coloration. L'invention de nouvelles couleurs, de teintes plus vives et résistantes a fait l'objet d'une recherche assidue, durant des siècles, des chimistes du moyen âge aux industries chimiques modernes. La production des teintures représente donc depuis longtemps un intérêt non seulement scientifique mais aussi économique avec une importance capitale. Ce domaine donnant lieu à des échanges commerciaux de produits aussi important. Quand on observe l'histoire des teintures textiles, il faut essentiellement distinguer entre les colorants naturels et colorants synthétiques. L'invention de ces derniers marquant un tournant technique, scientifique et économique majeur [2].

#### **2) Origine de la coloration**

La coloration d'une substance se traduit par l'absorption ou à la réflexion par celle-ci de radiations lumineuses de longueurs d'onde bien spécifiques à la substance. À l'échelle moléculaire, l'absorption d'énergie lumineuse sous forme du quantum de lumière, le photon, se traduit par des transitions électroniques. L'électron excité passe à un niveau d'énergie supérieur à celui de l'état fondamental initial, et la transition électronique est suivie de l'émission d'une lumière transmise. Celle-ci va apparaître colorée par soustraction des radiations de certaines longueurs d'onde. Dans les colorants organiques, il faut une configuration structurale de la molécule afin d'obtenir la coloration.

Un colorant est un composé chimique coloré, capable de se fixer sur un support. La coloration est plus ou moins intense des différents colorants est liée principalement à leur constitution chimique ou bien leurs concentrations.

Les matières colorantes se caractérisent par leurs capacités à absorber les rayons lumineux dans le domaine visible de 380 à 750 nm. Le changement de la lumière blanche en lumière colorée par une réflexion sur un corps par transmission ou par diffusion est le résultat de l'absorption sélective d'énergie par des groupes d'atomes appelés chromophore.

La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, la couleur sera plus intense, plus le nombre de conjugaisons (groupes chromophores) augmente, plus la longueur d'onde absorbée augmente. Les colorants diffèrent les uns des autres à travers des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration d'un colorant correspond ainsi aux transitions possibles après l'opération d'absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie spécifique à chaque molécule colorée [3].

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, groupe auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycle benzénique, anthracène, perylene, ect...).

Certains groupes auxochromes peuvent modifier la longueur d'onde d'absorption des groupes chromophores, quand le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4].

Le **Tableau 1** regroupe les groupements chromophores et auxochromes classés par des intensités décroissantes.



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

**Tableau 1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes**

### 3) Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries de textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matière plastique, ect ...). Et une classification suivant l'origine, naturelle ou synthétique, peut également être réalisée :

- Les colorants naturels qui sont des substances colorées présentes dans les produits naturels animaux et végétaux
- Les colorants synthétiques qui sont obtenus par synthèse chimique

#### 3.1) Classification technique

Les colorants utilisés dans les industries de textile contiennent généralement des groupes acides sulfoniques qui leur garantissent une hydro-solubilité appropriée et qui leur permettent de se lier par liaison ionique aux sites chargés du réseau polymérique du tissu coloré [5]. Les colorants organiques peuvent être classés en deux catégories [6] (naturels & synthétiques) selon leurs synthèses :

##### 3.1.1) Colorants naturels

Les colorants naturels sont très répandus dans l'environnement, surtout dans les parties des plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et des parties du corps des animaux. Ces colorants peuvent être généralement à l'état libre ou bien liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre [7]. Malheureusement,

l'importance économique et historique des colorants organiques naturels a fortement diminué ces derniers temps. Vu le coût élevé de leurs extraction, ils ne sont pas aussi utilisés dans les industries du textile du cuir et du papier à part dans quelque traitements spéciaux. Par contre, ils sont très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [8].

### **3.1.2) Colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [9]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et aussi à la grande variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [10].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (Mauvéine, Fushine, Garance, etc...) puis de noms de minerais (Vert Malachite, Auramine, etc...) [11]. Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (Bleu de Méthylène, Noir d'Aniline, Vert Naphtalène, etc...). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et encore par un code qui permet d'insister sur une nuance (R : Red ; Y : Yellow ; G : Green ; B : Blue ; 2B : More Blue, etc...) ou une qualité (L : Résistant à la lumière) [12].

## **3.2) Classification chimique**

Le classement des divers colorants selon leur structure chimique repose généralement sur la nature du groupement chromophore.

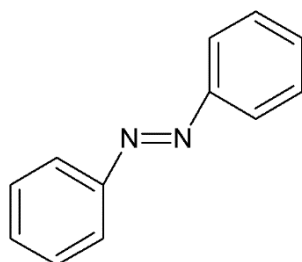
### **3.2.1) Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont largement utilisés pour la teinture des textiles et interviennent dans presque toutes les catégories de colorants, tels que les colorants directs, réactifs et dispersés [13]. La molécule de colorant azoïque contient un ou plusieurs systèmes D- $\pi$ -A,

pouvant produire diverses couleurs en modifiant les groupes fonctionnels donneurs d'électrons (D) ou accepteurs d'électrons (A).

Les colorants azoïques produits à partir d'amines faiblement basiques sont largement adoptés comme colorants dispersés pour teindre les fibres synthétiques. Ces colorants ont dans leurs structures plus d'un groupe attracteur d'électrons puissant, ce qui permet de fournir des nuances sombres et améliorer la résistance des couleurs [14].

Les colorants azoïques sont caractérisés généralement par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) au sein de la molécule reliant deux noyaux benzéniques.

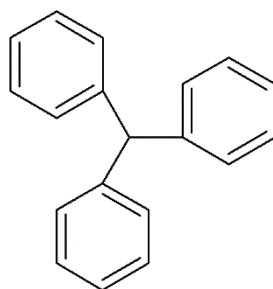


**Figure 1 : Structure générale des colorants azoïques**

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [15] [16]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [17].

### 3.2.2) Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

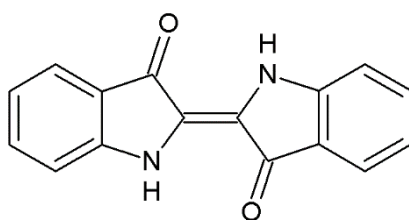


**Figure 2 : Structure générale des colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinones, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense [18]. Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [19].

### 3.2.3) Les colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

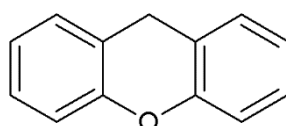


**Figure 3 : Structure générale des colorants indigoïdes**

Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. L'indigo sert principalement à la coloration des jeans. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même [20].

### 3.2.4) Les colorants xanthènes

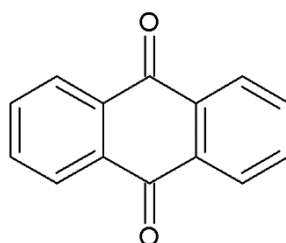
Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants dans l'industrie alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [21].



**Figure 4 : Structure générale des colorants xanthènes**

### 3.2.5) Les colorants anthraquinoniques

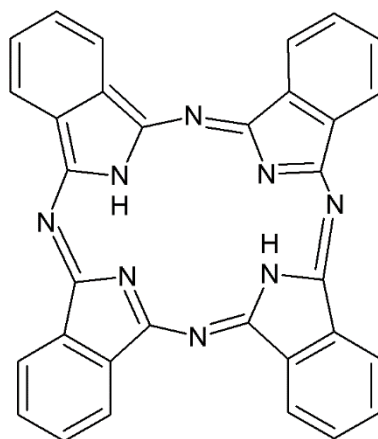
Les colorants anthraquinoniques sont du côté commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Malgré leurs procédés de fabrication assez complexes, les colorants anthraquinoniques ont une grande variété d'applications notamment vue leur stabilité de coloration supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la dégradation par la lumière et aux agents chimiques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinone sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [22].



**Figure 5 : Structure générale des colorants anthraquinoniques**

### 3.2.6) Les colorants phtalocyanines

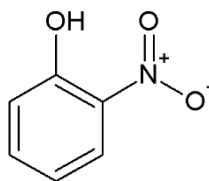
Les colorants de cette catégorie sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé vue sa stabilité, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [23].



**Figure 6 : Structure générale des colorants phtalocyanines**

### 3.2.7) Les colorants nitrés et nitrosés

Ce type de colorants forme une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié principalement à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [24].



**Figure 7 : Structure générale des colorants nitrés et nitrosés**

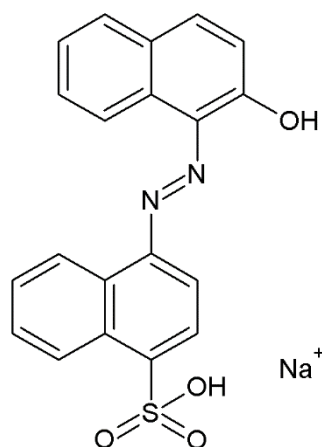
### 3.3) Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère plutôt de faire un classement par domaine d'application. En plus, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, ainsi son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation sur le support ; celle-ci est de forces variables selon la nature de la liaison colorant-adsorbant de type : ionique, hydrogène, de Van-der-Waals ou covalente [25]. Il y a différents catégories tinctoriales définies cette fois-ci par les auxochromes.

#### 3.3.1) Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont dénommés également parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes des colorants : colorants azoïques et anthraquinones. L'affinité colorant-

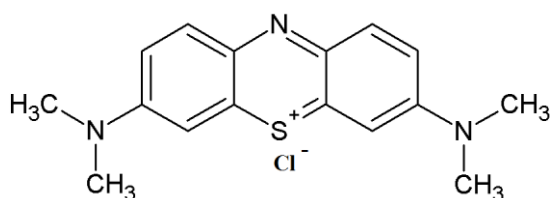
fibres est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [26].



**Figure 8 : Le rouge acide 88, colorant acide utilisé pour produire des fils de laine rouge.**

### 3.3.2) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont considérés comme des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons s'établissent entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres du tissu. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain de plus d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et assez résistantes [27].



**Figure 9 : Le bleu de méthylène, colorant basique.**

### 3.3.3) Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation du colorant sous sa forme initiale insoluble. Connu par leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve appartiennent spécialement à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes. Les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des jeans ou denim. Quelques colorants de cuve ont trouvé une bonne place parmi les pigments de l'industrie des vernis en raison de leur grande stabilité à la lumière [28].

### **3.3.4) Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs sont considérés comme la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est assez importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en construction), ils contiennent des groupes chromophores issues de famille azoïque, anthraquinones et phtalocyane. Leur nomination est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazine ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres du tissu [29]. Soluble dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [30].

### **3.3.5) Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) garantissent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, ainsi insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à température élevée, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [31].

### **3.3.6) Les colorants directs**

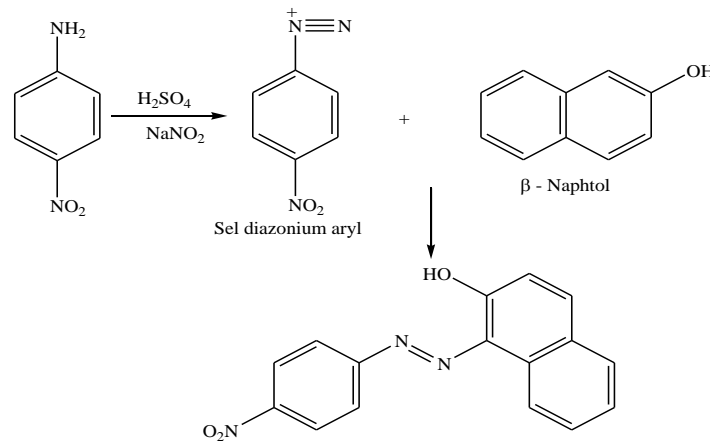
Les colorants directs contiennent ou généralement capables de former ou générer des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [32].

### **3.3.7) Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés généralement directement sur la fibre. Au cours de la première étape, le support textile ou tissu est imprégné d'une solution



de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule colorante suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, à travers une réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [33].



**Figure 10 : Schéma synthétique d'un colorant développé ou azoïque insoluble**

#### 4) Toxicité des colorants synthétiques

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) que sur les mammifères. De plus, des études ont été effectuées afin de voir l'effet des colorants synthétiques sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans les systèmes ou les unités de traitement des eaux résiduaires. De ce fait, des études effectuées sur divers colorants commerciaux ont démontrées que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [34]. Ce résultat important a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux différents où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus précisément ceux de la famille de triphénylméthane qui sont considérés parmi les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [35].

La toxicité des colorants est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [36].

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 [37] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle. Par ailleurs, l'exposition prolongée des ouvriers aux colorants azoïques par exemple peut causer certain types de cancer, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel.

## **5) Dangers environnementaux**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent les nitrates et les phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et peuvent altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales [38].

En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi l'opération de la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [39]. De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

### **5.1) Les dangers évidents**

**Eutrophisation :** différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [40].

## **5.2) Les dangers à long terme**

La persistance : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

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

Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L [41]. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

## **IV) Notions et généralités du phénomène d'adsorption**

### **1) Historiques et définitions**

L'adsorption est considérée comme un procédé de traitement des eaux ou des gaz afin d'éliminer une très grande variété de composés toxiques dans notre chère environnement. Ce phénomène est souvent utilisé pour l'élimination des ions ou des molécules depuis une phase

gazeuse ou liquide [42]. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide polluant (gaz ou liquide), appelé adsorbat viennent pour se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant.

Ce procédé définit les propriétés de certains matériaux de fixer des molécules polluantes à leur surface (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus d'adsorption, il y'aura bien évidemment un transfert de la matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface du solide [43].

L'adsorption a été vastement utilisée dès l'antiquité où le pouvoir adsorbant des argiles ou du charbon étaient déjà connues pour la purification d'huiles et la désalinisation d'eau également. Les premières tentatives de mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu en 1770 alors que les premières mesures de la chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien a été établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. Ce phénomène est décrit également par l'isotherme d'adsorption pour une série de points donnant la quantité adsorbée d'un polluant sur un support solide en fonction de la pression, à température maintenue constante [44].

Il fallait attendre jusqu'au 1907 pour que la première relation qui décrit une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis des études théoriques d'interprétation de données du processus d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy [45], Polanyi [46], Langmuir [47]. Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche de molécules adsorbée mono moléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller qui ont étendu encore sa théorie [48].

L'adsorption peut être notamment le principe réel de base de procédés de séparation. On utilisera donc ici l'adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) de différents constituants d'un mélange réel gazeux ou liquide par des adsorbants sous l'effet d'interactions spécifiques entre adsorbat et adsorbant [49].

## **2) Types d'adsorption**

### **2.1) L'adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption est définie comme un phénomène réversible qui est le résultat de l'attraction entre la surface du solide (adsorbant) et les molécules du soluté (adsorbat) de la phase fluide (liquide/gaz), ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van-Deer-Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules

et lorsqu'elles opèrent, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol. Ce phénomène consiste essentiellement en condensation des molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence à condition d'un abaissement de la température [50].

Une étude d'adsorption du colorant diazo Direct Red 23 a été amenée par Na Liu et al [51], et le calcul de l'énergie d'activation (18,99 kJ/mol) suggérant que l'adsorption se déroulait avec une barrière de basse énergie et qu'une physisorption était impliquée.

## **2.2) L'adsorption chimique**

Elle met en jeu une ou différents liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimie-sorption est généralement irréversible, elle produit une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche en couvrant la surface du support. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [52].

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 84 et 836 kJ/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

On peut le caractériser par l'implication de liaisons chimiques entre les molécules de gaz et la surface de l'adsorbant. De plus, il en résulte une couche unimoléculaire. Les caractéristiques de la chimisorption sont :

- Le caractère spécifique du processus signifie qu'il ne se produira qu'au moment de création d'une liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Le processus est de nature irréversible.
- C'est un processus exothermique et le processus s'accompagne d'une augmentation de la température.
- Il se produit lentement à basse température et à une vitesse plus élevée avec une augmentation de la pression.
- Comme dans le cas de la physisorption, la chimisorption est directement proportionnelle à la surface et augmente donc avec l'augmentation de la surface.
- Comme le processus implique la formation de liaisons chimiques, l'enthalpie est élevée.
- Cela nécessite une certaine énergie d'activation.

L'étude de Safa Gamoudi et al [53] d'adsorption de MO, IC et RP sur le HDPy+ -clay; concluant que l'adsorption des colorants était contrôlée par le mécanisme de chimisorption.

### 2.3) Les applications de l'adsorption

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [54] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications industrielles diverses, on cite :

- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales
- Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- Le raffinage des produits pétroliers
- La catalyse de contact
- La déshumidification et la désodorisation de l'air
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation
- La décoloration des liquides
- La chromatographie
- Traitement des eaux souterraines polluées
- Traitement contre les micropolluants, adsorption des traces de certains métaux lourds
- Rétention de chlore
- Filtration fine pour piscines
- Filtration finale pour le rejet d'effluents

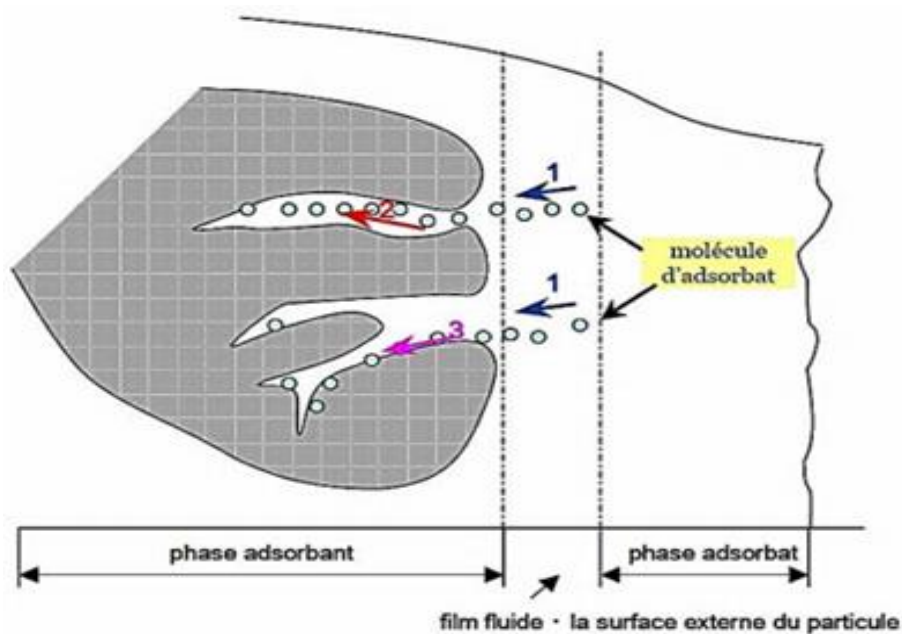
## 2.4) Facteurs à effets significatif sur le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [55] :

- Les caractéristiques d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire...
- Les paramètres physiques : température et pH

## 2.5) Mécanisme d'adsorption

Au cours du processus d'adsorption d'une espèce en phase liquide ou gazeuse sur un support solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant solide en passant par un film liquide mince a la surface de l'adsorbant [56]. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en une succession d'étapes, comme il est indiqué dans la **Figure 11**.



**Figure 11 : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain**

- **La 1<sup>ère</sup> étape (la diffusion externe) :**

Le transfert des molécules du polluant de la phase liquide externe vers la phase liquide liée directement à la particule solide (par diffusion et par convection).

– **La 2<sup>ème</sup> étape (la diffusion interne) :**

Le transfert des molécules à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).

– **La 3<sup>ème</sup> étape :**

La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant solide sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), ou bien à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_S$ ).

– **La 4<sup>ème</sup> étape :**

L'adsorption de l'adsorbat à la surface du grain et la molécule adsorbée est considérée comme immobile.

## **V) Isothermes d'adsorption**

Dès les débuts d'application et développements du processus d'adsorption plusieurs lois ont été proposées pour étudier le mécanisme d'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température connue. Elles permettent d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives en relation avec le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches et les sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de soluté adsorbé, comportement des sites actifs...) ou encore la chaleur d'adsorption [57].

Dans la suite nous rappellerons les principaux modèles utilisés pour expliquer le mécanisme d'adsorption.

### **1) Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des espèces chimiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée ( $q_e$ ) à l'équilibre est liée à la capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ), à la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) du soluté et à la constante d'affinité ( $K_e$ ) et exprimée par l'équation :

$$q_e = \frac{K_e q_m C_e}{(1 + K_e C_e)}$$



La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [58] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

- $K_L$  (L/mg) : Constante de Langmuir
- $q_m$  : Capacité maximale de l'adsorption exprimée en (mg/g)

Le tracé de la variation de  $(C_e/q_e)$  en fonction de  $(C_e)$  permettra l'obtention d'une droite de pente  $(1/q_m)$  et comme ordonnée à l'origine  $(1/K_L q_m)$ . A travers ces informations, on déterminera aisément la capacité d'adsorption maximale ( $q_m$ ) et la constante de Langmuir ( $K_L$ ).

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres ont un sens physique. La valeur de ( $K_L$ ) est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de ( $q_m$ ) exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire.

Cette simplicité est une conséquence directe des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [59] qui stipule l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre ( $R_L$ ) qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation, ( $R_L$ ) est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

- $C_0$  est la concentration initiale maximale en colorant (mg/L)
- $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg)

Selon les cas, l'isotherme de Langmuir peut être [60] :

- Défavorable :  $R_L > 1$
- Linéaire :  $R_L = 1$
- Favorable :  $0 < R_L < 1$

- Irréversible :  $R_L = 0$
- Limites de la théorie de Langmuir

L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption s'effectue en monocouche. La théorie BET proposée par Brunauer, Emmett et Teller explique le processus d'adsorption en multicouche.

Une autre hypothèse était que tous les sites sur la surface du solide avaient la même taille et la même forme et avaient la même affinité pour les molécules d'adsorbat, c'est-à-dire que la surface du solide était homogène. Mais en réalité les vraies surfaces solides sont hétérogènes.

L'équation de Langmuir suppose que les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres. Ceci est impossible car une force d'attraction faible existe même entre molécules du même type.

D'après l'étude d'Islem Chaari et al [61], les capacités maximales (isotherme de langmuir) d'adsorption ( $Q_m$ ) des échantillons utilisés étaient de 76,92 mg/g pour BY28 et de 8,33 mg/g pour AB75 avec des  $R^2$  supérieur à 0,99.

## 2) Freundlich

Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909), basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide ( $q_e$ ) et la concentration de composé restant en solution ( $C_e$ ). Cette équation de Freundlich s'exprime aussi sous une forme linéaire selon l'équation [62] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

La transformation en mode logarithmique permet d'établir l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e)$$

Où :

- $K_F$  : Constante de Freundlich exprimée en (L/mg)
- $n$  : Facteur d'hétérogénéité

La variation de  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  est sous forme d'une droite de pente  $(1/n)$ , et  $\log(K_F)$  comme ordonnée à l'origine.

Le paramètre  $n$  est considéré comme un indicateur de l'affinité d'adsorption. En effet, Si  $(n > 1)$ , on pourra dire que l'adsorption est quantitativement plus importante. Par contre si  $(n < 1)$ , on déduira que l'adsorption devient plus faible [63].

#### – **Limites de la théorie de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich n'explique qu'approximativement le comportement de l'adsorption. La valeur de  $1/n$  pouvant être comprise entre 0 et 1, l'équation n'est valable que sur une plage de pression limitée.

- Lorsque  $1/n = 0$  l'adsorption est indépendante de la pression.
- Lorsque  $1/n = 1$  l'adsorption est directement proportionnelle à la pression.

Les résultats expérimentaux confirment les deux conditions susmentionnées. À haute pression, les isothermes expérimentales semblent toujours approcher la saturation. L'isotherme de Freundlich n'explique pas cette observation et échoue donc à haute pression.

L'isotherme de Freundlich a été suivi de deux autres isothermes - l'isotherme d'adsorption de Langmuir et l'isotherme d'adsorption BET. Langmuir isotherme a supposé que l'adsorption était de nature monocouche, tandis que BET isotherm avait supposé qu'elle était multicouche.

Selon une étude de Jia Liu et al [64], les valeurs de  $R^2$  des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le rouge Congo étaient respectivement de 0,998 et 0,996. Ceci a démontré que le processus d'adsorption pouvait impliquer à la fois l'adsorption monocouche et l'adsorption multicouche.

#### **VI) Cinétiques d'adsorption**

La nature du processus d'adsorption dépendra de facteurs physiques ou chimiques du système adsorbant et conditions du système.

La cinétique d'adsorption n'est pas encore décrite de façon aussi satisfaisante par des équations, mais elle est plutôt gouvernée par deux étapes qui sont [72] :

- Le transport de la molécule vers la particule adsorbant, par agitation, s'il s'agit d'un adsorbant en poudre et par turbulence s'il est sous forme granulaire.
- La migration jusqu'au site responsable de l'adsorption par diffusion intra granulaire. La seconde étape est évidemment la plus lente, et ne peut pas être accélérée artificiellement.

Deux modèles ont été formulés de façon détaillée.

- Pore diffusion model (PDM) [73] :

Dans le PDM, la molécule objet de l'adsorption est supposée se migrer par mode de diffusion dans le liquide et s'adsorbe, par la suite dans les pores selon leurs axes. Au cours de la migration, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore par adsorption.

- Homogeneous surface diffusion (HSD) [74] :

Dans le système HSD, la molécule s'adsorbe dès l'entrée au pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée migre sur la surface du pore, selon une loi de diffusion. Deux résistances sont rencontrées notamment : la première est décrite par un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la deuxième est décrite par un coefficient de diffusion superficielle.

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée généralement par le transfert de la matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $q_t$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbé en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Les équilibres d'adsorption et la cinétique d'adsorption d'un matériau peuvent être modélisés. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que :

- Le modèle de Lagrange (modèle de premier ordre)
- Le modèle cinétique d'ordre deux
- Le modèle de diffusion intra particulaire
- Le modèle d'Elovich

Généralement la majorité des travaux consultés à la bibliographie évalue le potentiel cinétique des adsorbants par le modèle cinétique d'ordre deux.

## 1) Modèle cinétique du pseudo-premier-ordre (Modèle Lagrange)

Lagrange a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier-ordre dont la forme linéaire s'écrit comme suit [75] :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Avec :

- $k_1$  : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (1/min)
- $q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
- $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Le tracé en ligne droite de  $\log(q_e - q_t)$  par rapport à (t) donne  $\log(q_e)$  sous la forme d'une pente et d'une intersection égales à  $k_1/2.303$ . Ainsi, la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante de vitesse de sorption du premier ordre ( $k_1$ ) peuvent être évaluée à partir de la pente et de l'intercepte [76].

## 2) Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part à cause de sa simplicité et d'autre part pour son application fréquente dans le domaine d'adsorption de substances minérales et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, c'est-à-dire un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et le support adsorbant solide. La linéarisation du modèle est donnée par la formule [77] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :

- $q_t$  : Quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)
- $q_e$  : Quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- t : Temps (min)
- $k_2$  : Constante de vitesse (g/mg.min)

### 3) Modèle de la diffusion intra-particules

Le modèle de la diffusion intra-particules (transport interne) est proposé par Weber et Morris [78]. Il est représenté par l'équation :

$$q_t = K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$$

- $K_{id}$  : Constante du modèle diffusion intra particulaire ( $\text{mg/g.min}^{1/2}$ ) est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle
- $C$  : est l'ordonnée à l'origine

Si la courbe de ce modèle présente une multi linéarité cela indique l'existence de plusieurs types d'adsorption qui sont :

- La première étape de la courbe est légèrement concave est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée)
- La deuxième étape de la courbe est linéaire et correspond à une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intra particulaire (adsorption graduelle)
- La troisième étape de la courbe forme un plateau qui correspond à l'équilibre

Si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de sorption, le tracé de la fonction  $q_t = f(t^{1/2})$  donnera une variation linéaire. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine. Dans le cas où la droite ne passe pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption.

Irina M. Lipatova et al [79] ont montré que le taux d'adsorption est conforme à la cinétique du pseudo-second ordre avec une bonne corrélation ( $R^2 > 0,99$ ) avec la diffusion intra-particule comme l'une des étapes déterminant la vitesse.

### 4) Modèle d'Elovich

Le modèle Elovich est généralement applicable dans des réactions impliquant la cinétique d'adsorption de nature chimique. L'équation est souvent valable pour les systèmes dans lesquels la surface adsorbante est hétérogène. Le modèle linéaire d'Elovich est généralement exprimé par l'équation suivante [80] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Où :

- $\alpha$  : Taux d'adsorption initiale (mg/g.min)
- $\beta$  : Facteur liée à l'ampleur de la couverture de surface et l'énergie d'activation pour la chimisorption (g/mg).

## **VII) Autres méthodes de décoloration**

### **1) Filtration membranaire**

La filtration membranaire est une technologie efficace et largement utilisée de séparation chimique et de purification de l'eau. Cependant, la technologie des membranes présente des inconvénients tels que des coûts d'investissement élevés, un encrassement des membranes et une élimination inadéquate des matières organiques dissoutes.

Dans ce procédé, les polluants sont retenus en utilisant une membrane semi perméable avec un diamètre des pores inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est vastement utilisée spécialement dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau recherchée, on peut citer la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou encore l'osmose inverse. La nano filtration s'applique notamment au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme sorte d'un filtre moléculaire alors que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran»[81]. L'ultrafiltration s'applique seulement à la réduction de DCO et des particules solides en suspension, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix tolérable. En effet, ces procédés restent assez limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [82].

### **2) Coagulation/floculation**

Le processus de coagulation est traditionnellement décrit en termes de déstabilisation des colloïdes présents dans une alimentation en eau. De nombreuses études montrent que les coagulants ne servent pas uniquement à déstabiliser les produits organiques. Ou des particules colloïdales inorganiques, mais aussi pour éliminer les matières organiques naturelles. La suppression de cette organique de la masse d'eau peut se produire par précipitation directe ou par adsorption de la matière organique sur les hydroxydes métalliques. Le but de cette étude est de comparer l'élimination des composés organiques par la coagulation et par adsorption sur des floes préformés avec des sels d'aluminium et de fer, qui sont les coagulants les plus utilisés dans le traitement de l'eau potable [83].

La coagulation-floculation est souvent appliquée dans le domaine de traitement des eaux usées des industries de textile afin d'enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la coloration avant le traitement biologique. Elle peut également être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé principalement sur l'addition d'un coagulant qui va former par la suite des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par une décantation et suivi d'une filtration. Les coagulants les plus utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ , 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  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Pourtant, ce procédé génère d'énormes quantités de boues en fin du système de traitement, ce qui nécessite des investissements pour leur traitement afin de valoriser ces déchets.

### **3) Décoloration biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont généralement basés sur la biotransformation microbienne des colorants synthétiques. En plus, la majorité des colorants synthétiques sont assez stables et non biodégradables. pourtant, beaucoup de recherches ont pu démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique. Si ces procédés sont adaptées à un nombre important de polluants organiques, malheureusement elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des concentrations élevées de polluants, aussi leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité [84].

De plus, ces techniques génèrent des grandes quantités de boues biologiques à traiter. La biodégradation est souvent favorable pour les eaux usées présentant un rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO} > 0,5$ , par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$ , appelé degré de dégradation biochimique, sert notamment à mesurer la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les processus biologiques ont le potentiel de convertir ou dégrader le polluant en eau, en dioxyde de carbone et divers sels de nature inorganique. L'isolement des puissantes espèces par dégradation est l'un des intérêts de l'aspect biologique du traitement des effluents [85].

### **4) Procédés Oxydation avancés (POA)**

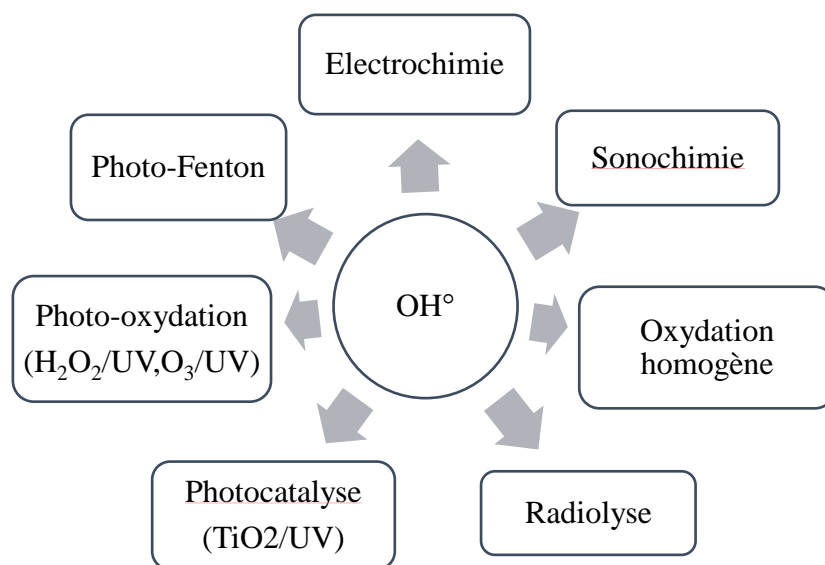
Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA). Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ; Procédés photo-



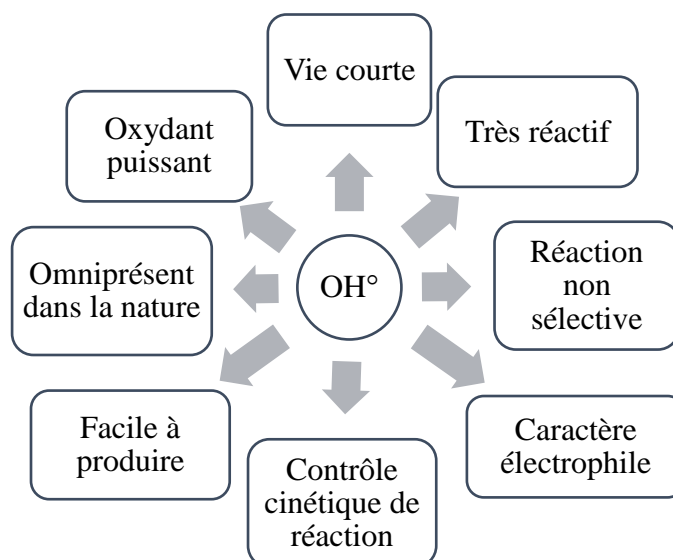
catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ); Procédés d'oxydation sono-chimique, et Procédés d'oxydation électrochimique. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [86].

La particularité de ces procédés, est la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes. En effet, le radical  $\text{OH}^\circ$  ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) possède un pouvoir oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou à l'ozone  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Toutefois, il existe une autre espèce plus oxydante tel que le fluor ayant un potentiel standard ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) sont produits au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la **Figure 12**.



**Figure 12 : Procédés d'oxydation avancée**



**Figure 13 : Caractéristiques et effets du radical hydroxyle**

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres : la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc... La composition du milieu doit aussi être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $OH^\bullet$  par des composés organiques et/ou inorganiques [87].

### VIII) Plan d'expérience – criblage, modélisation et optimisation

#### 1) Méthode des plans d'expériences

Les plans d'expériences est un outil indispensable dans le secteur industriel, en particulier dans le domaine du développement et de l'optimisation de processus afin de bien comprendre les divers mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental. En outre, les plans d'expériences est une technique statistique permettant de caractériser un processus au moyen d'un modèle mathématique avec un minimum d'expériences [88].

Cette approche statistique conduit à déterminer les interactions possibles entre les différents paramètres régissant le processus étudié, de manière à évaluer les erreurs expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle sélectionné et bien sûr, du côté de l'optimisation, pour pouvoir prédire avec précision toute valeur incluse dans le champ expérimental. Par ailleurs, la méthodologie des plans d'expériences permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'expériences (l'expérience est coûteuse en temps et en moyens) afin de caractériser un processus d'une manière plus précise [89].

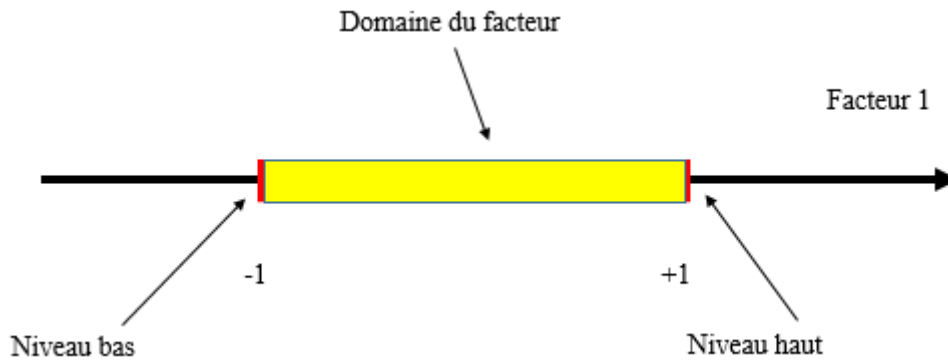
L'objectif principale de l'utilisation des plans d'expérience est de minimiser le nombre des essais, modéliser le système étudié à travers une étude statistique des effets des facteurs influant et la prédiction des réponses ou des rendements.

Cette méthode statistique nécessite une multitude de calculs statistiques pour trouver et valider le modèle mathématique choisi caractérisant aussi précisément que possible le phénomène ou le processus étudié. Pour cela, une expérience du logiciel de conception, **Design-Expert version 11**, offrant une multitude de possibilités, a été utilisée pour planifier des expériences.

## 2) Plan factoriel complet

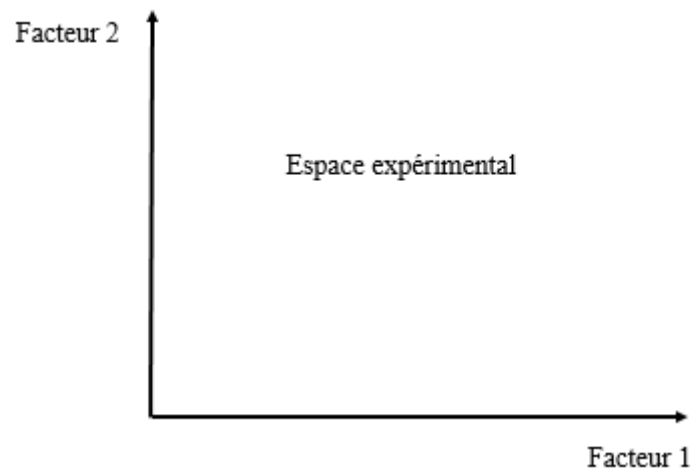
Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont les plus couramment utilisés car ils sont si simples à mettre en œuvre et permettent ainsi de mettre rapidement en évidence l'existence de certaines interactions entre les facteurs étudiés. L'hypothèse de base est d'attribuer à chaque facteur étudié sa valeur la plus basse (-1) et également la plus élevée (+1). Autrement, cela revient à normaliser les facteurs étudiés pour pouvoir les comparer. Il est tellement plus facile, à partir de cette hypothèse, d'établir une matrice d'expérience pour planifier les différentes expériences à réaliser. Les plans factoriels sont basés sur des critères orthogonaux, c'est-à-dire que les niveaux sélectionnés de chaque facteur (-1 et +1) sont combinés avec l'autre. De plus, pour  $k$  facteurs, nous obtenons un ensemble de  $2^k$  valeurs possibles [90].

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la *réponse*, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot *facteur*. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (**Figure 14**). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [91].



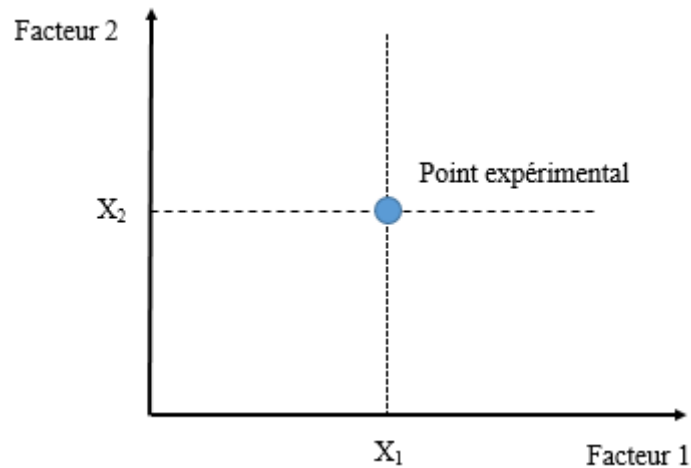
**Figure 14 : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.**

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *l'espace expérimental* (Figure 15).



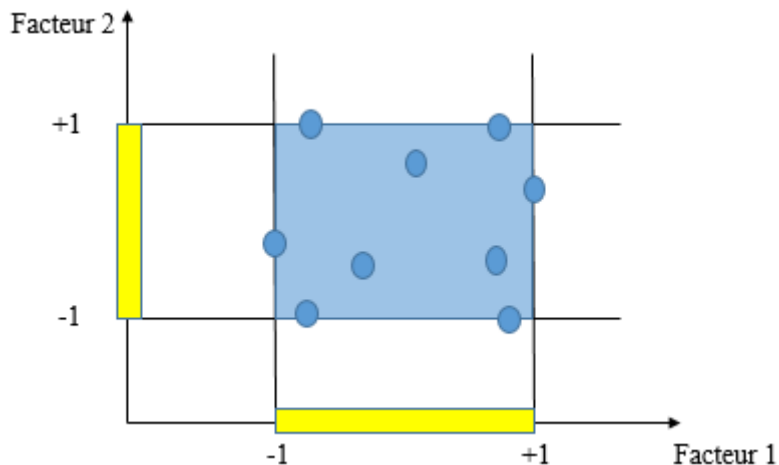
**Figure 15 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux.**

Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 16). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux [92].



**Figure 16 : Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.**

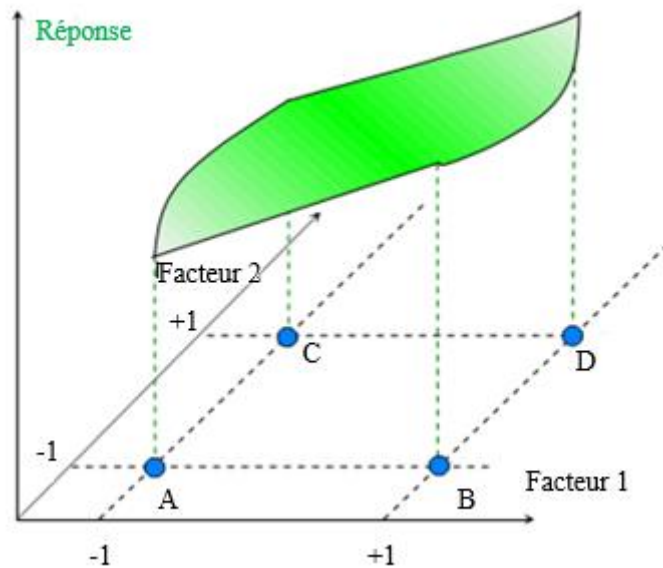
Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 17). Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude [93].



**Figure 17 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.**

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y_i$  est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental [94]. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois

dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (**Figure 18**). Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [95].



**Figure 18 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.**

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [96].

Les plans factoriels complets à deux niveaux (minimum (-1) et maximum (+1)) sont les plus simples. Ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude.

Ces plans permettent de calculer :

- L'effet moyen
- Les effets principaux des facteurs
- Leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc., jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs

Ces différents effets sont notés respectivement  $B_0, B_i, B_{ij}, B_{12...k}$  et leur estimateurs  $b_0, b_i, b_j, b_{12...k}$  et sont calculés à partir des équations suivantes :

- Effet moyenne :  $b_0 = \sum_{j=1}^{j=N} \frac{Y_j}{N}$  où N est le nombre d'expérience
- Effets principaux :  $b_i = \sum_{j=1}^{j=N} (X_{ij} * Y_j) / \binom{N}{2}$
- Effet d'interaction binaire :  $b_{ii'} = \sum_{j=1}^N X_{ij} X_{i'j} Y_j / \binom{N}{2}$
- Effet d'interaction ternaire :  $b_{iii''} = \sum_{j=1}^{j=N} X_{ij} * X_{i'j} X_{i''j} Y_j / \binom{N}{2}$

Généralement, pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel  $2^k$ , Les diverses variables  $X(i)$  sont corrélées à la réponse  $Y$  selon le modèle mathématique suivant :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii'} X_i X_{i'} + \sum b_{iii''} X_i X_{i'} X_{i''}$$

Où :

- $y$  est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- $x_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$  par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii'}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [97].

### 3) Plan d'optimisation

Les plans composites centrés ont été conçus pour assurer une précision à peu près uniforme des estimations de réponse  $\hat{y}_e$  dans la totalité du domaine expérimenté, avec le plus petit nombre d'essais possible ...

- Ces plans comprennent 3 catégories d'essais établis de telle sorte qu'à chaque variable  $x$  correspondent 3 niveaux :
  - les essais du plan factoriel (pour  $2^n$  et  $n = 2$ , il y en a 4)
  - des essais « en étoile » par rapport aux essais précédents (au total  $2n$ , soit 4 pour 2 facteurs) et dont la distance à l'origine des coordonnées dépend de  $n$  (1,414 pour  $n = 2$ ).
  - des essais au centre du domaine, 3ème niveau de chaque facteur, le nombre de répétitions augmentant avec le nombre de facteurs étudiés (pour  $n = 2$ , il est habituel d'en prendre 5).

L'équipe de Nour T. Abdel-Ghani [98] a montré à travers une étude d'un plan factoriel complet a (4 facteurs) que le pH, le  $C_0$  et le  $m$  étaient des facteurs essentiels pour l'optimisation globale des deux réponses ( $q$  et % Rem) et que plusieurs interactions de deux, trois et quatre facteurs se sont produites. Sur la base du plan, les conditions optimales pour l'adsorption étaient : pH = 2,00,  $C_0 = 40,0$  mg/L,  $m = 30,0$  mg et  $t = 3,0$ h. Dans ces conditions, les deux réponses  $q$  et %Rem ont été maximisées, avec une opportunité de 85,54%.

## **IX) Méthodes computationnelles -DFT**

### **1) Introduction**

Généralement la chimie quantique applique les principes fondamentaux de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger. En général, le comportement nucléaire et électronique des molécules étudié, responsable des propriétés chimiques, peut être décrit d'une façon aussi réaliste à partir de la précédente équation [99]. On peut citer différentes méthodes de résolution qui ont été développées dans ce volet. Notamment, les moyens informatiques ont permis le développement de ces méthodes, et la plupart des logiciels spécialisés proposent plusieurs méthodes qui varient en termes d'application, de précision et de coût. On peut citer quatre approches :

- Les méthodes *ab initio* : principalement visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger afin de déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : a pour but de chercher la densité électronique la plus proche possible à partir du principe que la densité électronique d'un système d'électron peut déterminer toutes les propriétés de ce système étudié .



- Les méthodes semi-empiriques : une simplification des méthodes *ab initio* et sont paramétrées d'une façon de reproduire les résultats expérimentaux.
- Les méthodes de mécanique moléculaire : est basée sur un champ de force empirique. C'est une méthode non quantique. En effet le système électronique n'est pas considéré explicitement mais les effets sont pris en compte indirectement. Les atomes sont assimilés à des boules reliées par des tiges ou ressorts. Une déformation de la structure entraîne un changement de l'énergie potentielle du système.

Les méthodes semi-empiriques sont utilisées dans des systèmes moléculaires d'une dimension assez grande ou bien pour optimiser les structures moléculaires. Dans cette étude nous nous intéresserons principalement à la DFT [100].

Dans nos travaux de recherche, la DFT a été utilisée afin d'expliquer la compétition entre les mélanges des colorants sur des sites actifs et leur réactivité, et de vérifier si les résultats expérimentaux sont en bonne corrélation avec les résultats théoriques.

## 2) Principe de base

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'évolution au cours du temps  $t$  du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $r_1, r_2, \dots, r_N$ , décrit par sa fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ , qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec  $H$  l'hamiltonien du système.

Les états quantiques d'énergies  $E$  d'une molécule possédant  $N$  noyaux et  $n$  électrons sont donnés par la résolution de l'équation de Schrödinger [101] :

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

Où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Et  $H$  l'opérateur hamiltonien non relativiste du système comprenant des termes d'énergie cinétique  $T_i$  et aussi les termes d'énergie potentielle  $V_i$ . et Son expression est définie par l'équation suivante [102] :

$$H = T_N + V_{NN} + T_e + V_{eN} + V_{ee}$$

Avec :

- $T_N$  et  $T_e$  sont les énergies cinétiques des noyaux atomiques  $N$  et des électrons.

- $V_{NN}$ ,  $V_{eN}$  et  $V_{ee}$  sont les énergies potentielles de répulsion entre deux noyaux, d'attraction entre un noyau et un électron et de répulsion entre deux électrons respectivement.

### 3) Etudes théoriques de la réactivité chimique

C'est bien évident que la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et des propriétés des molécules également. De l'autre côté, la chimie théorique combine des méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique afin d'étudier les processus d'intérêt chimique ou bien la réactivité chimique. Généralement le comportement d'un atome ou d'une molécule est caractérisé à l'aide de quelques paramètres établis par les chimistes déduisent à partir de leurs expériences et leurs intuitions et utilisent afin de prédire la réactivité chimique [103].

La chimie quantique offre l'opportunité d'étudier la réactivité chimique en se basent sur différents théories. Les prédictions théoriques sont souvent basées sur le calcul mathématique :

- Des charges atomiques des molécules
- Les énergies et les structures des états de transition
- Les propriétés thermochimiques
- Prédiction des chemins des réactions

Généralement les théories quantiques de la réactivité chimique peuvent être divisées en deux principales catégories :

- Les méthodes statiques : la réactivité est exprimée à travers des indices caractérisant la molécule isolée.
- Les méthodes dynamiques : la réactivité est exprimée à l'aide des indices caractérisant la molécule en interaction avec d'autres molécules.

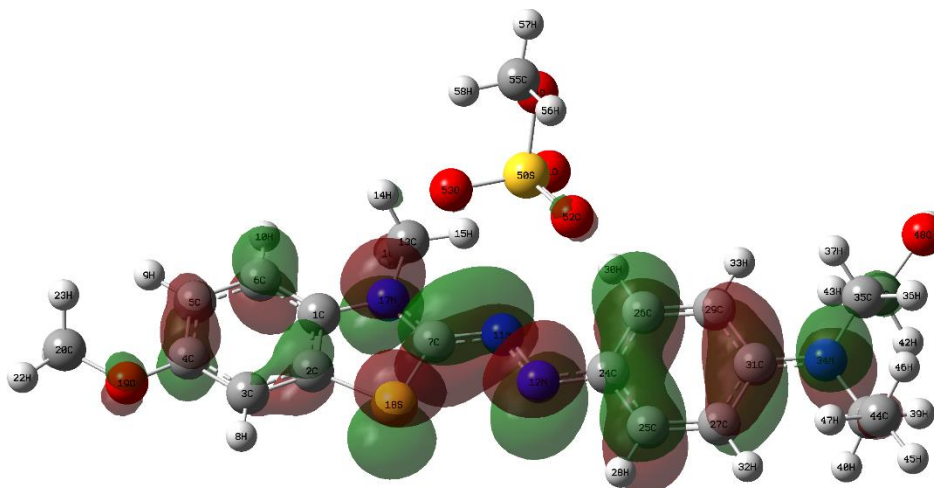
Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) et les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT.

### 4) La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)

Un puissant modèle pratique pour décrire la réactivité chimique est la théorie de l'orbitale moléculaire frontière (FMO), développée par Kenichi Fukui dans les années 1950. L'aspect important de la théorie de l'électron frontière est la focalisation sur les orbitales moléculaires les plus occupées et les moins occupées (HOMO et LUMO) [104]. Par exemple, au lieu de

penser à la densité électronique totale chez un nucléophile, nous devrions penser à la localisation de l'orbite HOMO car les électrons de cette orbitale sont les plus libres de participer à la réaction.

La **Figure 19** montre la distribution de l'LUMO dans le Basique Bleu 41 (BB41) .

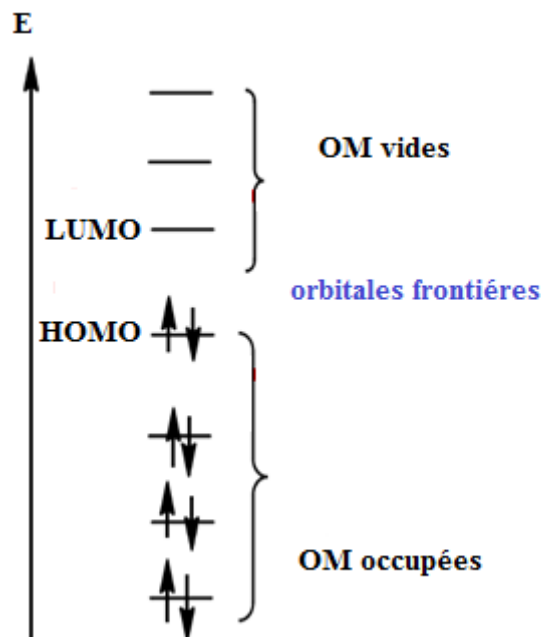


**Figure 19 : la distribution de l'LUMO dans le BB41**

La théorie FMO est basée sur les approximations suivantes :

- les interactions entre orbitales moléculaires(OM) occupées peuvent être négligées.
- les interactions occupée-vacante, sauf les interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent aussi être négligées.
- Le système est décrit par une seule configuration électronique.
- Les orbitales frontières (OF) utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
- La théorie des orbitales frontières (OF) ne s'applique qu'aux réactions biomoléculaires.

La théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) donne la possibilité d'analyser la réactivité des molécules en termes d'interactions des orbitales moléculaires. Le concept d'orbitales frontières simplifie le problème, prenant en compte les interactions les plus importantes. La **Figure 20** représente un diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières avec l'HOMO et le LUMO [105].



**Figure 20 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières (FMO), HOMO et LUMO**

## 5) Indices globaux de la DFT

### 5.1) Potentiel chimique électronique

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  comme énergie changements par rapport au nombre d'électrons à un potentiel externe fixe (c'est-à-dire le potentiel en raison de noyaux). Le potentiel chimique électronique  $\mu$  est associé à la possibilité d'échange densité électronique d'un système dont l'environnement est à l'état fondamental [106].

$$\mu = \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right)$$

Application de la différenciation finie à la première dérivée, expression simple suivante est obtenu :

$$\mu = -1/2 (I + A)$$

Où  $I$  et  $A$  sont le potentiel d'ionisation expérimental et l'affinité électronique d'une molécule [107]. En utilisant le théorème de Koopmans, ces énergies peuvent être approchées à HOMO et énergies LUMO :  $I \approx -\epsilon_H$  et  $A \approx -\epsilon_L$ .

$$\mu = 1/2 (\epsilon_H + \epsilon_L)$$

## 5.2) Dureté et mollesse globale

En 1963, avec le potentiel chimique électronique, Pearson établit une expression quantitative de la dureté chimique  $\eta$ , donnée par le texte suivant expression :

$$\eta = \left( \frac{\delta\mu}{\delta N} \right) = \left( \frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)$$

En appliquant la différenciation finie à la première dérivée, expression simple suivante est obtenue :

$$\eta = 1/2 (I - A)$$

Qui peut être exprimé en utilisant le théorème de Koopmans sous la forme :

$$\eta = 1/2 (\varepsilon_L - \varepsilon_H)$$

Généralement, le terme 1/2 est négligé, la dureté chimique étant exprimée par :

$$\eta = (\varepsilon_L - \varepsilon_H)$$

D'autre part, la mollesse chimique, S, peut être exprimée par :

$$S = \frac{1}{\eta}$$

## 5.3) Indice d'électrophilie globale

En 1999, Parr a défini l'indice d'électrophilie, qui donne une mesure de la stabilisation de l'énergie d'une molécule lorsqu'elle acquiert une charge supplémentaire, N, du l'environnement. L'indice d'électrophilie  $\omega$  est donné par la simple expression [108] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

L'indice d'électrophilie comprend la tendance d'un électrophile à acquérir une quantité de charge supplémentaire donnée par  $\mu^2$ , et la résistance d'une molécule à échanger une charge avec l'environnement donné par  $\eta$ . Un bon électrophile se caractérise par une grande  $\mu$  et une faible valeur  $\eta$ .

De plus, le maximum de charge qu'un électrophile peut accepter est donné par l'expression :

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta}$$

#### 5.4) Indice de nucléophilie globale

Différentes études théoriques et expérimentales ont mis en évidence la capacité de l'indice de nucléophilie  $N$  permettant de prédire le comportement nucléophile des molécules organiques [109].

Domingo et al. ont supposé que si une molécule est faiblement électrophile, alors automatiquement elle est fortement nucléophile. Cette supposition n'est vraie que pour les molécules simples. Par contre, les éthylènes capto-donneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophilie. Récemment, Domingo et al. ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. Domingo et al. ont utilisé les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie ( $N$ ) empirique (relatif) est défini comme suit :

$$N = E_{\text{HOMO}(\text{Nu})} - E_{\text{HOMO}(\text{TCE})}$$

L'échelle de la nucléophilie est référencié par rapport à la molécule tétracyanoéthylène (TCE) comme une référence car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une assez grande série de molécules déjà étudiées dans les travaux de cycloadditions polaires de Diels-Alder. Alors ce choix permet de bien gérer facilement une échelle nucléophilique des valeurs positives [110].

#### 5.5) Indices locaux de la DFT

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que le calcul des charges nettes sur les différents sites d'une molécule ne permet pas de bien décrire les interactions entre molécules, notamment dans le cas des réactions contrôlées par les orbitales frontières. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience. Les études récentes ont montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local pour l'étude des interactions entre molécules [111].

Le principe HSAB nous permet de calculer le potentiel chimique électronique  $\mu$ , l'électronégativité  $\chi$ , la dureté globale  $\eta$  et la mollesse globale  $S$  d'une molécule. Toutes ces propriétés ont le but de caractériser le système moléculaire à l'état isolé. Pourtant, les chimistes

s'intéressent généralement aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique des molécules étudiés.

Afin de déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes dans le sens de favoriser une interaction par rapport à une autre. Pourtant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule n'est pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre les molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les orbitales frontières c'est à dire les interactions Soft-Soft. Certainement, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience. [112]

Dans la suite, nous présentons brièvement le fondement théorique des principaux indices locaux utilisés actuellement dans la prédiction des sites réactifs d'une molécule étudié, notamment : les indices de Fukui, les fonctions de Parr et les molleses locales.

### 5.5.1) Fonction Parr

En se basent Sur différents études consacrées aux changements de la densité électronique le long de la formation des liaisons C-C dans les réactions polaires, Domingo et al, ont proposé des fonctions de Parr  $P(r)$ , qui sont données par les équations suivantes :

$$- P^-(r) = \rho_s^{rc}(r) \quad \text{Pour attaque électrophile}$$

$$- P^+(r) = \rho_s^{ra}(r) \quad \text{Pour attaque nucléophile}$$

Avec :

$$- \rho_s^{rc}(r) : \text{Densité de spin atomique (ASD) du radical cationique}$$

$$- \rho_s^{ra}(r) : \text{Densité de spin atomique (ASD) du radical anionique}$$

Chaque ASD condensé à différents atomes du radical cationique et anionique fournit des locales nucléophilique  $P_k^-$  et électrophilique  $P_k^+$  de fonctions de Parr de la molécule neutre [113].

A partir de ces fonctions de Parr électrophiliques et nucléophiliques, les indices d'électrophilie  $\omega_k$  et de nucléophilie  $N_k$  locaux vont être redéfinies comme suit :

$$\omega_k = \omega P_k^+$$

$$N_k = N P_k^-$$

En conséquence, on peut facilement trouver  $\omega_{\max}$  et  $N_{\max}$ , qui sont respectivement associés au centres les plus électrophiles et les plus nucléophiles dans une molécule, respectivement [114].

### 5.5.2) Electrophilie locale

Le site le plus électrophile avec une affinité a attiré les charges négatives peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale  $\omega$  et la fonction de Parr électrophilique  $P_k^+$ .

$$\omega_k = \omega P_k^+$$

### 5.5.3) Nucléophilie locale

Le site le plus nucléophile avec une affinité d'attirer les charges positives peut être facilement identifié par l'indice de la nucléophilie locale,  $N_k$  défini comme le produit de l'indice de nucléophile globale  $N$  et l'indice de la fonction de Parr nucléophilique  $P_k^-$ .

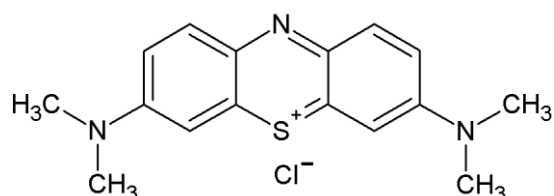
$$N_k = N P_k^-$$



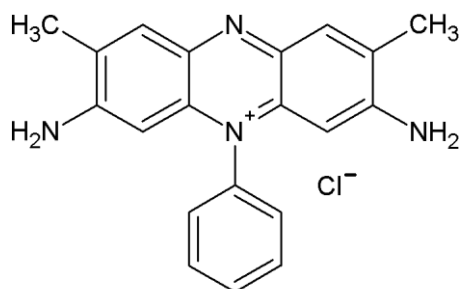
# CHAPITRE II

## D) Caractéristiques des colorants et spectres d'absorbance

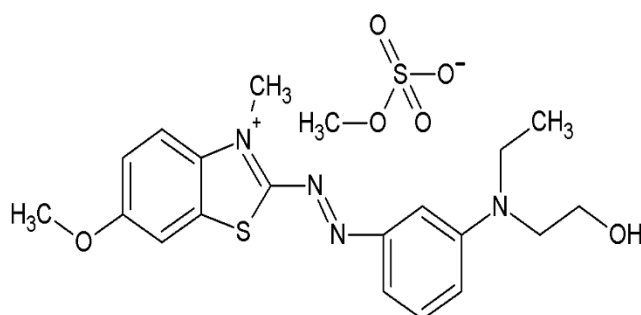
Au cours de nos études, nous avons fait le choix d'étudier les colorants cationiques, vue le nombre important des types des colorants utilisés dans le secteur industriel et la nature du support adsorbant également. la **Figure 21** représente les structures chimiques des colorants étudiés dans nos différents études. Les poudres des colorants ont été fournies par la société Aldrich avec une pureté supérieure à 99%.



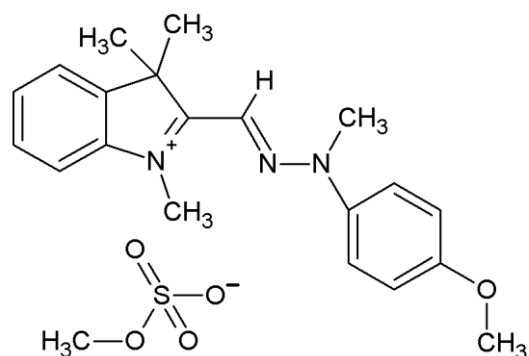
Bleu de Méthylène :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$



Safranine :  $C_{20}H_{19}ClN_4$



Bleu 41 :  $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$



Jaune Basique 28 :  $C_{21}H_{27}N_3O_5S$

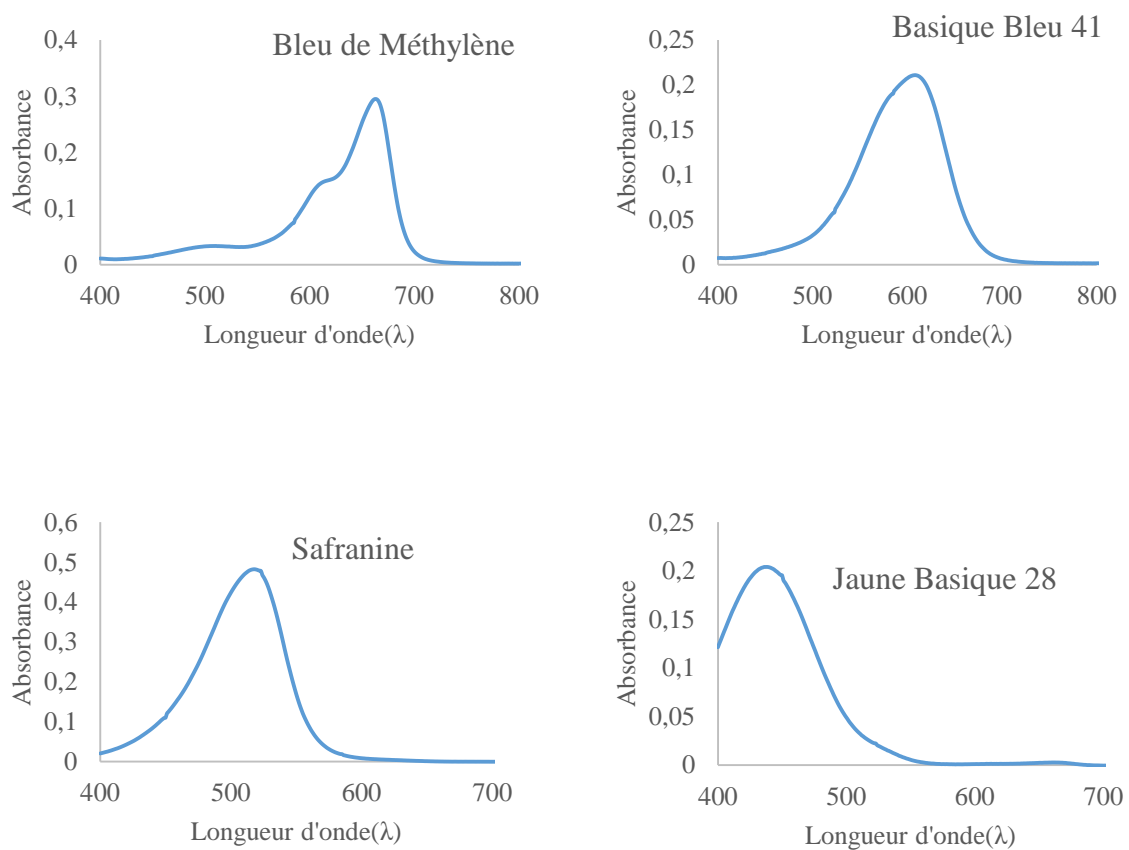
**Figure 21 : Structures chimiques des colorants industriels étudiés**

Dans le **Tableau 2** qui suit nous citons quelques caractéristiques complémentaires des colorants déjà cités dans la **Figure 21** :

Colorant	Numéro CI	MM (g/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)
BM	52015	319,85	663
BB41	12270	482,57	606
SAF	50240	350,84	518
BY28	54060	433,52	438

**Tableau 2 : Quelques données caractéristiques des colorants étudiées**

Dans la suite quelque spectre d'absorbance des solutions des colorants étudiées sont présentés dans la **Figure 22** :



**Figure 22 : Spectres d'absorbance des colorants étudiés**

## II) Techniques de caractérisations

### 1) Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique récente très puissante qui doit son développement aux progrès de la mécanique quantique. Il permet, entre autres, d'identifier une substance chimique ou un composé et de déterminer également sa concentration en soluté dans une solution aqueuse, par interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec le rayonnement UV-Visible.

L'analyse effectuée par cet instrument repose sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de rayonnement électromagnétique laisse passer une fraction de la lumière incidente. Ainsi, la quantité de rayonnement absorbée est proportionnelle à la concentration du soluté coloré souhaité exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec :

A : Absorbance

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (caractérise chaque soluté)

l : Epaisseur de la cellule optique

C : Concentration du soluté

La capacité d'un soluté à absorber le rayonnement UV - Visible est également reflété par le facteur de transmission qui mesure le pourcentage de rayonnement transmis exprimé par la formule suivante :

$$A = - \log T$$

Il convient de noter que les deux modes (absorbance et transmittance) sont sans unité.

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est un appareil de marque (Jenway 6300) avec une plage spectrale de 200 nm à 800 nm. Une cellule cylindrique de 1 cm a été utilisée.

Un balayage spectral des colorants dans des solutions simples et en mélanges dans le domaine visible effectué par le spectrophotomètre à double faisceau UV-6300PC, permettant de déterminer la longueur d'onde maximale de la mesure du colorant.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations de colorant a été obtenue pour chaque colorant. Les données expérimentales indiquent une linéarité satisfaisante entre absorbance et concentration avec un coefficient de corrélation  $R^2$  proche de l'unité.

## 2) Spectroscopie Infra rouge (FT-IR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales utilisées pour la caractérisation des adsorbants testés dans cette étude. La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent.

L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations :

Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.

Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting).

C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique IR. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

Dans notre étude, l'analyse Infrarouge du Bombax buonopozense effectuée ont été réalisée sur un spectrophotomètre a transformé de Fourier (FT – IR) de marque (VERTEX 70 FT-IR) piloté par un ordinateur.

Les spectres infrarouges se présentent à l'aide d'un diagramme qui représente la variation de la transmittance en fonction des nombre d'ondes compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3) Microscopie Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images à haute résolution de la texture de surface d'un échantillon.

Le principe d'un SEM consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui reconstruisent une image en trois dimensions de la surface d'un échantillon.

En effet, une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basses énergies qui sont accélérées par un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de la topographie de l'échantillon au point en question. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une carte de la zone balayée.

Les images du support Bombax buonopozense on était obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage TESCAN VEGA 3 à haut voltage 20 kV.

### **III) Préparation et caractérisations du support Bombax buonopozense**

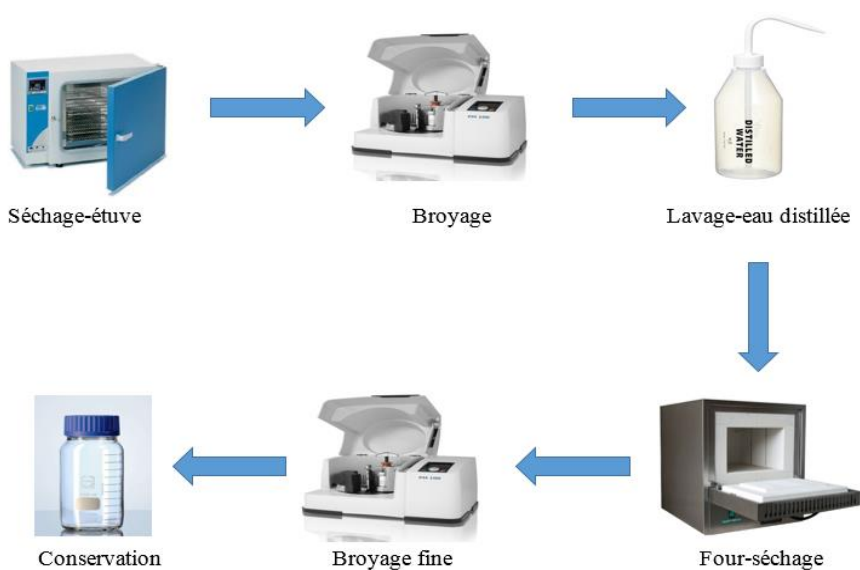
Bombax buonopozense est un grand arbre tropical atteignant 40 mètres de hauteur, avec de grandes racines à contrefort pouvant s'étendre sur 6 mètres (20 pieds). L'écorce est couvert de grandes épines coniques, surtout quand elles sont jeunes, mais les perdent avec l'âge dans une certaine mesure. Les branches sont disposées en verticilles. Les feuilles sont composées et ont 5 à 9 folioles et 15 à 25 nervures secondaires. Ils sont placés sur de longs pétioles qui mesurent généralement entre 22 et 14 cm. Les folioles individuelles ont des marges entières et sont également assez grandes, mesurant de 8 à 23 cm de long sur 3 à 7,5 cm de large. Le dessous des folioles peut être glabre (sans poils) ou pubérulent (très finement coiffé). Les bourgeons sont coniques.



**Figure 23 : Arbre *Bombax buonopozense***

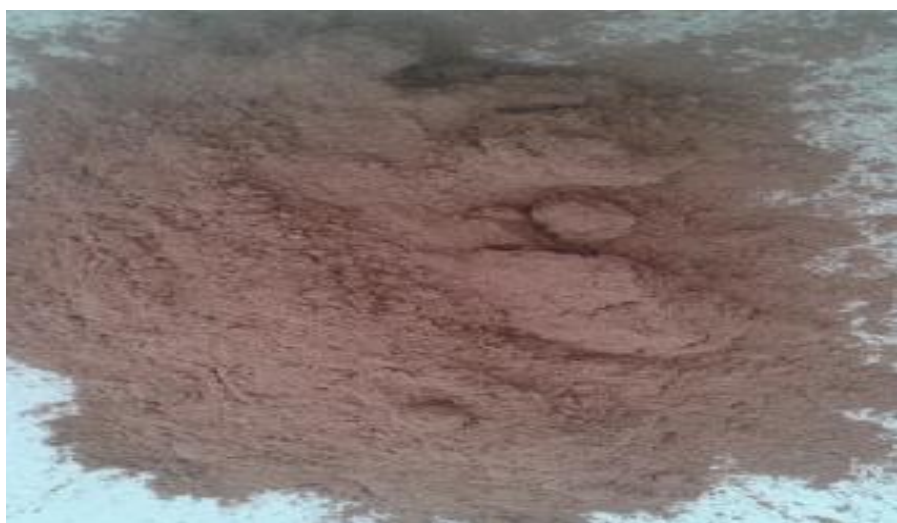
L'écorce de la tige de *Bombax buonopozense*, récoltée à Nkolbisson (région centrale du Cameroun). La préparation du support pour obtenir une poudre fine qui sert à avoir une surface maximale d'adsorption, sera comme suit :

- séché à une température ambiante
- broyé en petits morceaux
- lavé plusieurs fois avec l'eau distillée
- séché à l'étuve à 80 ° C pendant 10 heures
- mis en poudre par un broyage fine
- conservé dans un flacon en verre nommé BBP (*Bombax buonopozense*)



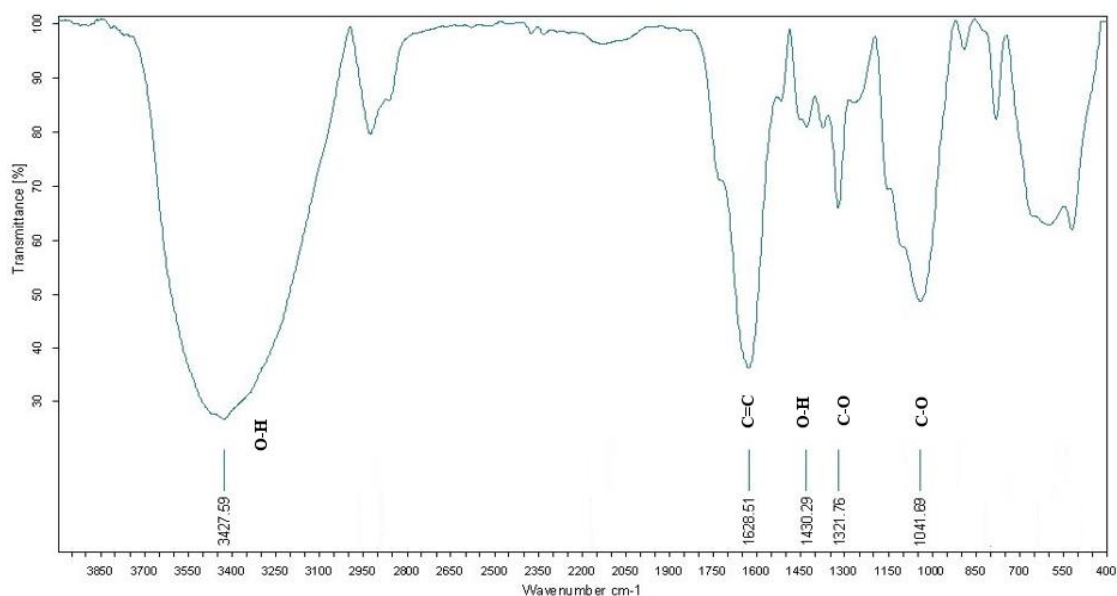
**Figure 24 : Protocole de préparation du BBP**

Le résultat est présenté dans la **Figure 25** :



**Figure 25** : poudre de l'écorce du *Bombax buonopozense* après traitement

Une étude par spectroscopie infra rouge (FT – IR) du *Bombax buonopozense* BBP a été effectuée avec un spectromètre VERTEX 70 FT-IR piloté par un ordinateur à température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Des pastilles constituées d'un mélange de 1 mg du poudre de BBP et de 100 mg de KBr ont été pressées à 400 MPa, et séchées au four pendant 4 heures avant l'analyse. La **Figure 26** présente le spectre FT – IR relatif au BBP.



**Figure 26:** Spectre FTIR de l'adsorbant BBP



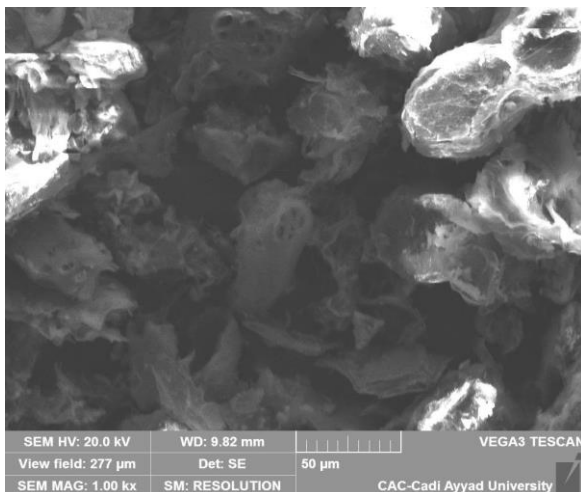
Sur le spectre IR relatif au BBP, il apparait plusieurs bandes, dont les principales sont :

- Bande à  $1041\text{ cm}^{-1}$  attribuée groupe C-O et indique la présence du groupe alkoxy
- Bande à  $1430\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des groupes aliphatiques
- Bande à  $1321\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la déformation C-O acrylique dans le plan
- Bande à  $3427\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'allongement du groupe O-H
- Bande à  $1628\text{ cm}^{-1}$  correspond à C=C allongement

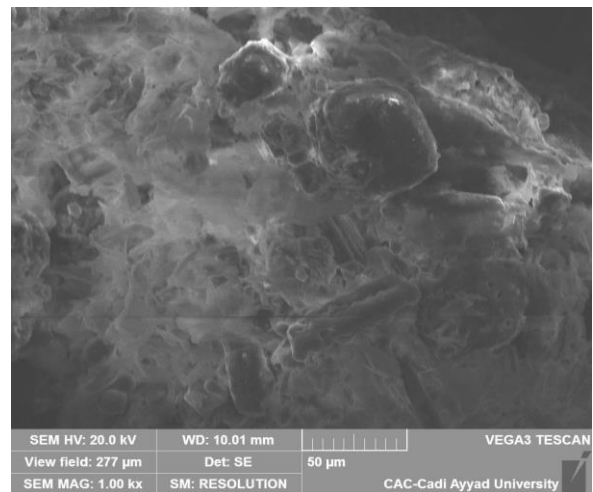
Dans le but de caractériser cet adsorbant, nous avons effectué une photo MEB du BBP avant et après un test d'adsorption en utilisant le Bleu de Méthylène pour confirmer l'adsorption du colorant sur la surface du support et que l'adsorbant a une capacité d'adsorber. La **Figure 27** présente la morphologie de la surface de l'adsorbant BBP.

A travers cette image, il apparait que la surface contient de nombreux pores, des taches sombres et des cavités qui peuvent être prises comme un signe de l'efficacité de l'adsorption du colorant sur la surface de cet adsorbant. Il est clair qu'il existe un grand nombre de pores et d'espaces pouvant servir à adsorber ou piéger le colorant.

(a)



(b)



**Figure 27 : Image MEB du BBP avant (a) et après (b) l'adsorption du bleu de méthylène**

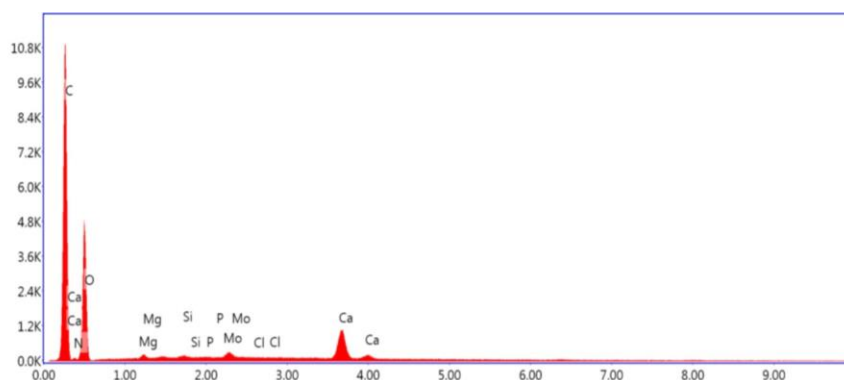
La **Figure 27** montre qu'il y a un remplissage des pores et des sites actifs par l'adsorption du colorant sur la surface du support.

Le **Tableau 3** récapitule l'analyse élémentaire de quelques éléments chimiques exprimés en pourcentage avant et après le test d'adsorption du bleu de méthylène ,ce qui montre l'apparition d'éléments ou l'augmentation du pourcentage de certain éléments présents dans le bleu de méthylène comme l'azote, l'oxygène et le chlore.

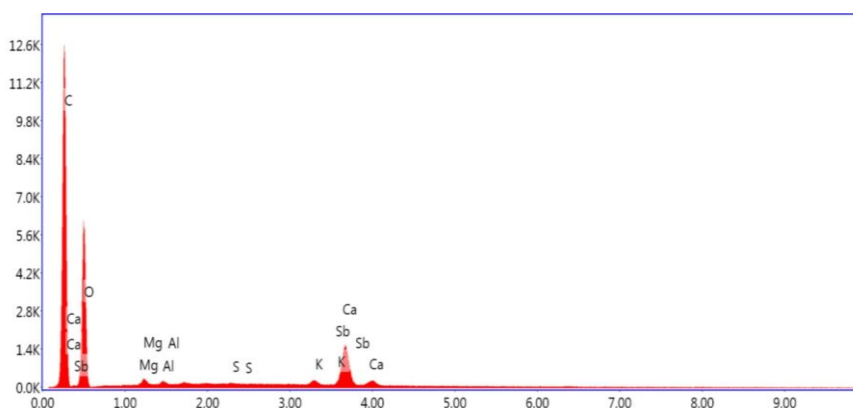
	C	O	Ca	Cl	N	S
Avant	41,24	44,06	3,97	0,04	-	0,18
Après	48,35	47,71	4,96	0,17	4,29	0,2

**Tableau 3** : Composition chimique de l'adsorbant BBP avant et après l'adsorption

(a)



(b)



**Figure 28** : spectres EDX d'analyse élémentaires avant (a) et après (b) le test d'adsorption du bleu de méthylène

Cette analyse élémentaire met en évidence une présence importante du carbone et l'oxygène comparativement aux autres éléments chimiques (Mg, Al, Cl).

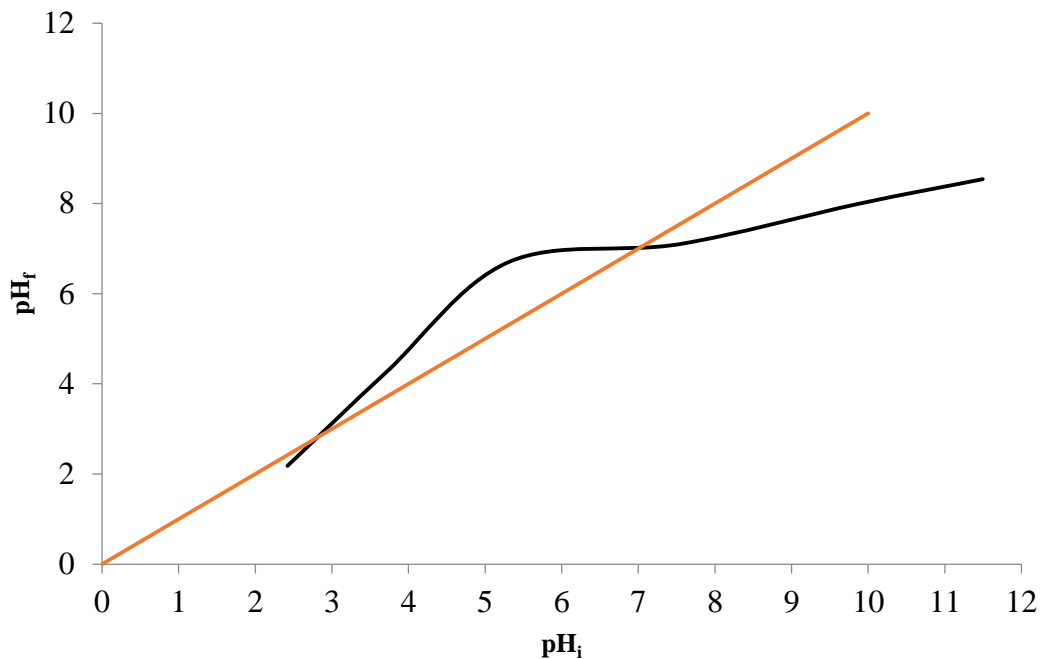
#### **IV) Protocole expérimental**

##### **1) Préparation des solutions des colorants étudiés**

Les colorants étudiés sous forme de poudre ont été préparés sous forme de solutions aqueuses d'un volume de 500 mL. Les solutions sont préparées en dissolvant 50 mg du colorant dans 500 mL de l'eau distillée pour avoir une solution de 100 mg/L du colorant. Et nous laissons le mélange sous agitation, et conserver les solutions sans purification ou filtration loin de la lumière pour éviter tout genre de dégradation.

##### **2) Détermination du pH zéro charge du Bombax buonopozense**

Le pH du zéro point charge ( $pH_{ZPC}$ ) du BBP a été mesuré par la méthode de dérive du pH. Dans ce fait, le  $pH_{ZPC}$  du BBP a été déterminé en ajoutant 20 mL de NaCl à 0,05 mol / L à plusieurs flacons cylindriques en polystyrène de 50 mL. Une plage de valeurs de pH initiales ( $pH_i$ ) des solutions de NaCl a été ajustée de 2 à 12. Le volume total de la solution dans chaque ballon a été porté à 30 ml par addition supplémentaire de NaCl [115]. Les valeurs de  $pH_i$  des solutions ont ensuite été notées avec précision et 50 mg de chaque BBP ont été ajoutés à chaque ballon, qui a été immédiatement bouché de manière sûre. Les suspensions ont été agitées dans un agitateur à 298 K et laissées s'équilibrer pendant deux jours. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 1500 RPM pendant 10 min et les valeurs finales de pH ( $pH_f$ ) du liquide surnageant ont été enregistrées. La valeur de  $pH_{ZPC}$  est l'intersection de la courbe du  $pH_f$  en fonction du  $pH_i$  et la droite qui passe par l'origine des axes. Dans ce cas et après une confirmation par l'étude de l'effet de pH sur le pourcentage d'élimination des colorants cationiques, le point zéro charge est de 2,8. pour conclure on peut dire que a des valeurs de pH supérieures au  $pH_{ZPC}$  la surface de l'adsorbant est chargée négativement ,et au pH inférieure au  $pH_{ZPC}$  la surface d'adsorbant est chargée positivement.



**Figure 29 : Détermination du pH zéro point charge**

### **3) Processus expérimentaux dans une étude d'adsorption**

L'étude d'adsorption d'un colorant sur un support d'origine végétale ne demande pas un protocole expérimental assez compliqué. Il y a pas mal de facteurs ou bien de paramètres qui peuvent avoir un effet sur le rendement du processus d'adsorption ou sur le pourcentage d'élimination du polluant des solutions aqueuses peu importe l'effet des facteurs. Nous citons quelques paramètres importants à étudier qui sont présentés comme suit :

- Temps de contact
- Vitesse d'agitation
- Taille des particules du support
- pH de la solution
- Concentration du colorant en mode unique ou en mélange
- Concentration du Bombax buonopozense
- Température

Une masse connue d'adsorbant est mise en contact avec 50 mL d'une solution aqueuse du colorant étudié de concentration connue, la solution est mise sous agitation dans une bécher en verre pendant des intervalles de temps bien définis à l'aide d'un barreau magnétique. Des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (de 5 à 10 min entre les prélèvements), le volume prélevé est centrifugé à 1500 tr/mn pendant 2 min et le filtrat est analysé à l'aide d'un

spectrophotomètre UV-Visible en utilisant une cuve en verre. La longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption de chaque colorant est obtenue par balayage spectrale d'une solution du colorant ou par données des références bibliographiques.

Le pourcentage de rétention du colorant étudié est calculé par le rapport de concentration du colorant après l'adsorption et la concentration initial du colorant avant l'adsorption selon l'équation suivante :

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Avec :

- $C_0$  : concentration initiale du colorant (mg/L)
- $C_t$  : concentration du colorant dans la solution à l'instant t (mg/L)

La capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) et  $q_t$  est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} * V$$

Sachant que :

- $C_e$  : Concentration du colorant à l'équilibre exprimée en (mg/L)
- $C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/L)
- $V$  : Volume de la solution en (L)
- $W$  la masse de l'adsorbant en (g)

# CHAPITRE III

## **I) Etude d'adsorption du BM par plan factoriel complet**

Le but de cette partie est d'étudier la possibilité d'adsorption du BM à l'aide du BBP comme adsorbant. En utilisant la méthode des plans d'expériences, afin de pouvoir à la fois optimiser le nombre d'expériences et des essais et pouvoir varier au même temps tous les facteurs relatifs au système d'adsorption. Les facteurs qui peuvent avoir un effet significatif sur la réponse ou bien le pourcentage de rétention du colorant étudié en milieu aqueux. Par la suite, établir un modèle mathématique linéaire qui rassemble les facteurs principaux et leurs interactions, qui ont un effet significatif sur la réponse et par la suite avoir la possibilité de prédire le pourcentage de rétention, sans passer par l'expérience dans l'intervalle correspondant aux facteurs sélectionnés.

Les facteurs, pH, masse d'adsorbant, concentration du BM et température ont été étudiés par plan factoriel complet à 16 essais et un modèle mathématique a été établi, à travers une étude statistique des résultats expérimentaux. Le processus d'adsorption a été expliqué à l'aide d'une étude cinétique, étude des isothermes et une étude thermodynamique.

### **1) Modèle mathématique**

Les facteurs principaux du plan factoriel complet ( $2^4$ ) avec 16 expériences réalisées ont été étudiés avec deux niveaux choisis dans l'intervalle étudié, un niveau supérieur (+) et un niveau inférieur (-). La relation mathématique entre la réponse (%R) et les quatre facteurs et leur interaction a été représentée par l'équation de régression suivante :

$$\text{Eq. 1 } \%R = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_4D + b_5AB + b_6AC + b_7AD + b_8BC + b_9BD + b_{10}CD + b_{11}ABC + b_{12}ABD + b_{13}ACD + b_{14}BCD + b_{15}ABCD$$

A savoir que X sont les valeurs codées des variables (-1 ou +1), (% R) est le pourcentage d'élimination du BM avec ( $b_i$ ) est l'effet du facteur principal ou bien celui des effets des interactions entre les facteurs principaux. Tous les coefficients de ce modèle mathématique ont été calculés par Design Expert 10. Les niveaux des facteurs étudiés ont été représentés dans le **Tableau 4**.

Facteurs(X)	Unité	L'intervalle expérimental	
		Inférieur (-)	Supérieur (+)
Masse d'adsorbant (A)	g	0,01	0,05
Concentration (B)	mg/L	10	50
pH (C)	-	2	9
Température (D)	°C	25	55

**Tableau 4 : principaux facteurs et niveaux du plan expérimental**

Termes	Effet	Coefficient	Sommes des carrées	Contribution %
Constante	-	61,04	11598,79	-
A	34,05	17,02	4636,37	39,97
B	-9,32	-4,66	347,61	3,00
C	33,07	16,53	4374,28	37,71
D	-6,81	-3,40	185,41	1,60
AB	-3,96	-1,98	62,68	0,54
AC	-4,93	-2,46	97,10	0,84
AD	-0,10	-0,05	0,041	3,503*10 <sup>-4</sup>
BC	-3,87	-1,93	59,83	0,52
BD	2,30	1,15	21,20	0,18
CD	2,72	1,36	29,54	0,25
ABC	21,02	10,51	1767,65	15,24
ABD	-0,04	-0,02	6,89*10 <sup>-3</sup>	5,94*10 <sup>-5</sup>
ACD	1,12	0,56	5,06	0,044
BCD	1,39	0,7	7,76	0,067
ABCD	-1,03	-0,51	4,24	0,037

**Tableau 5 : Coefficients estimés des facteurs et de leurs effets et pourcentage de la contribution**



Les réponses (% R) du plan sont exprimées en pourcentage, et les coefficients des facteurs principaux et leurs interactions, leurs effets et aussi leurs pourcentages de contribution dans le modèle mathématique développé sont représentés dans le Tableau 5.

La modulation des paramètres influents sur l'efficacité d'élimination du BM dans les intervalles expérimentaux a été assurée en remplaçant les coefficients par leurs valeurs numériques, et sont exprimées dans l'équation suivante :

$$\text{Eq. 2 } \%R = 61,041 + 17,023 * A - 4,661 * B + 16,535 * C - 3,404 * D - 1,979 * AB - 2,463 * AC - 0,051 * AD - 1,934 * BC + 1,151 * BD + 1,359 * CD + 10,511 * ABC - 0,021 * ABD + 0,562 * ACD + 0,697 * BCD - 0,515 * ABCD$$

## 2) Analyse de la variance(ANOVA)

Les principaux facteurs et aussi leurs interactions qui affectent l'efficacité d'élimination du BM ont été déterminés par l'analyse de la variance et ils sont regroupés dans le **Tableau 6**, par leurs degrés de liberté, somme des carrés, moyenne des carrés, valeur F et p- valeur.

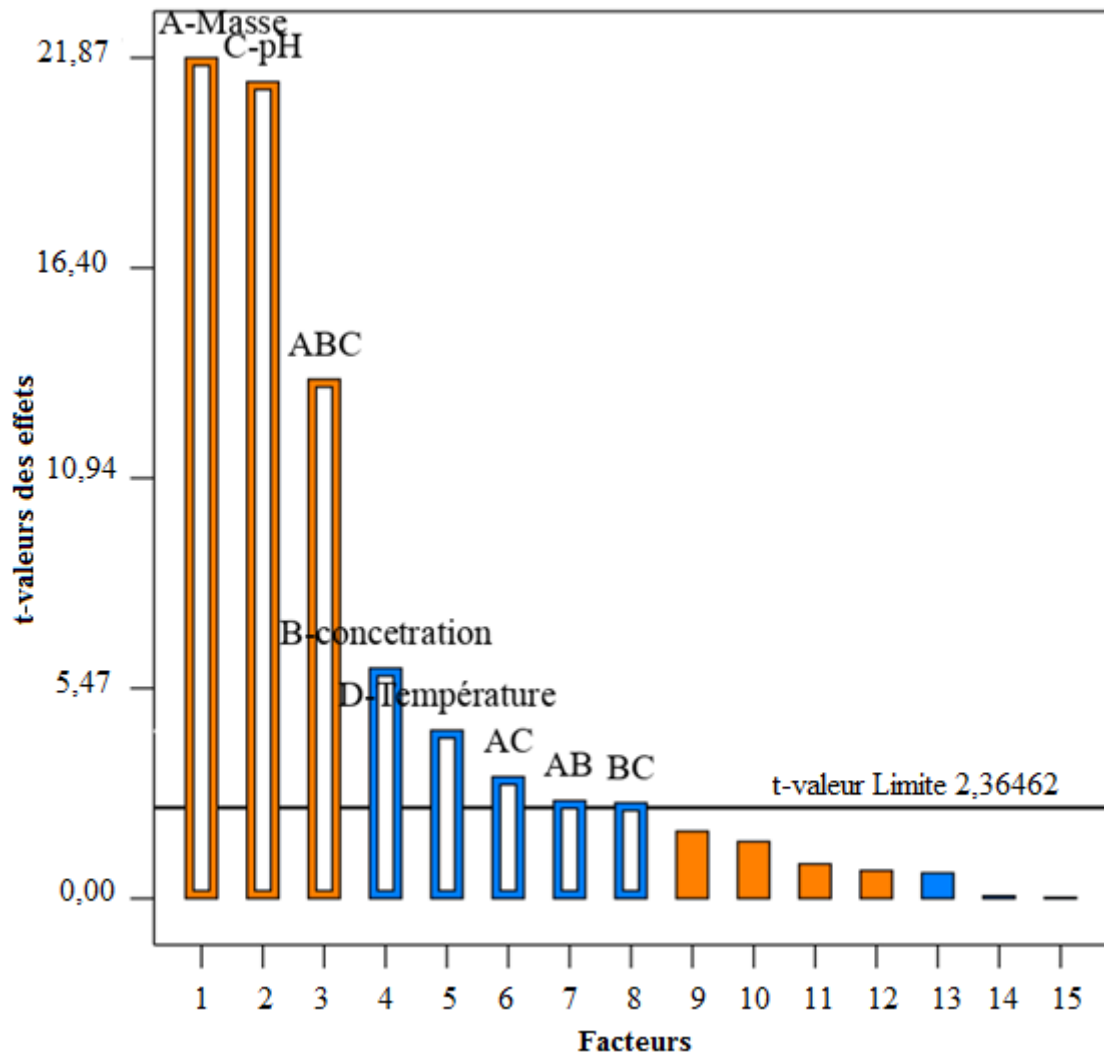
Source	Somme des Carrés	Degrés de liberté	Moyenne des Carrés	F-valeur	P-valeur
Model	11530,93	8	1441,37	148,70	<0,0001
A	4636,37	1	4636,37	478,32	<0,0001
B	347,61	1	347,61	35,86	0,0005
C	4374,28	1	4374,28	451,28	<0,0001
D	185,41	1	185,41	19,13	0,0032
AB	62,68	1	62,68	6,47	0,0385
AC	97,10	1	97,10	10,02	0,0158
BC	59,83	1	59,83	6,17	0,0419
ABC	1767,65	1	1767,65	182,36	<0,0001
Résiduel	67,85	7	9,69		
Totale	11598,79	15			

**Tableau 6 : Analyse de la variance (ANOVA) du nouveau modèle**

Les interactions et les principaux effets de tous les facteurs ayant une valeur de ( $p < 0,05$ ) et leurs effets sont considérés comme significatifs, et ceux ayant une valeur de ( $p > 0,05$ )

indiquent que l'effet du facteur ou de l'interaction n'est pas significatif, également la valeur de la somme des carrés (SC) donne une idée de l'importance du facteur dans le modèle [115].

Selon le diagramme de Pareto (**Figure 30**), la dose d'adsorbant (A) a le plus grand effet sur l'efficacité d'élimination du BM suivi par le pH (C) et la dose-concentration-pH (ABC) d'interaction, la concentration (B), la température (D), l'interaction masse-pH (AC), la masse-concentration (AB), la concentration-pH (BC).



**Figure 30 : Diagramme de Pareto relatif au système BM-BBP**

L'analyse de la variance et la confirmation par le diagramme de Pareto montre qu'il existe de nombreux effets négligeables dans l'équation 2, ce qui conduit à une nouvelle équation avec des effets significatifs des principaux facteurs et interactions et le nouveau modèle sera comme suit [116] :

$$\text{Eq. 3 : } \%R = 61,041 + 17,023 * A - 4,661 * B + 16,535 * C - 3,404 * D - 1,979 * AB - 2,463 * AC - 1,934 * BC + 10,511 * ABC$$

Les données expérimentales et prédites sont représentées dans le **Tableau 7**. La précision de ce nouveau modèle peut être vérifiée par le coefficient de détermination ( $R^2$ ). Les valeurs prédites correspondent très bien aux valeurs expérimentales avec un coefficient de détermination ( $R^2 = 0,9942$ ). La valeur de  $R^2$  indique que ce modèle permet d'expliquer 99,42% de la variabilité de la réponse, ce qui signifie également que ce modèle développé n'explique que 0,58% de la variation.

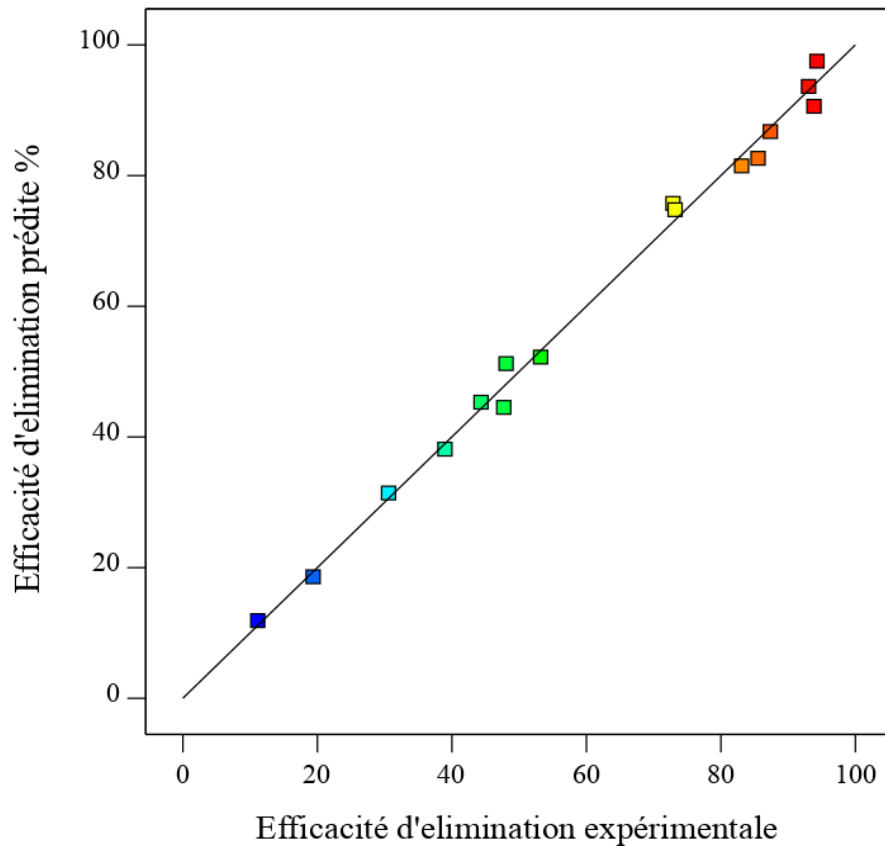
Exp N°	Masse d'adsorbent	Concentration	pH	Température	Réponse : % Adsorption		
	A	B	C	D	Actuel	Prédite	Résiduel
1	0,05	50	9	55	93,85	90,67	3,183
2	0,05	50	9	25	94,29	97,48	-3,183
3	0,01	10	9	55	73,20	74,74	-1,537
4	0,01	50	2	55	30,59	31,38	-0,786
5	0,05	50	2	25	53,20	52,18	1,023
6	0,01	10	9	25	83,08	81,55	1,537
7	0,01	10	2	55	11,15	11,85	-0,707
8	0,01	50	9	55	47,72	44,49	3,230
9	0,05	50	2	55	44,35	45,37	-1,023
10	0,05	10	2	55	72,89	75,81	-2,920
11	0,05	10	9	25	93,04	93,60	-0,558
12	0,01	50	2	25	38,97	38,19	0,786
13	0,05	10	2	25	85,53	82,61	2,920
14	0,01	10	2	25	19,37	18,66	0,707
15	0,01	50	9	25	48,06	51,29	-3,230
16	0,05	10	9	55	87,35	86,79	0,558

**Tableau 7 : matrice expérimentale, résultats réels et prévus du système BM-BBP**

Plus la valeur du coefficient de variation est faible, plus la dispersion autour de la moyenne est faible, le coefficient de variation ( $CV\% = 5,1$ ) démontre clairement que les écarts entre les valeurs réelles et prédites sont faibles et confirme la précision et la fiabilité des expériences réalisées.

Le  $R^2$  ajusté est également utilisé pour évaluer la qualité d'un ajustement, mais il est plus approprié de comparer un modèle avec différents nombres de variables indépendantes. Il corrige la valeur de  $R^2$  pour la taille de l'échantillon et le nombre de termes du modèle. S'il y a beaucoup de termes dans le modèle et que la taille de l'échantillon n'est pas très grande, le  $R^2$  ajusté peut être nettement inférieur au  $R^2$ .

Dans cette étude, la valeur du  $R^2$  ajusté est de 0,9875 et  $R^2$  était très proche de ceux qui préconisent la grande signification de ce modèle, et les termes exclus de la première équation ne sont vraiment pas significatifs. Les résidus (différence entre les réponses observées et les réponses prédites) sont considérés comme des éléments de variation non expliqués par le modèle ajusté et ils doivent donc avoir une distribution normale, pour dire que les données sont dans une distribution normale. Les valeurs expérimentales sont tracées en fonction des valeurs prédites, **Figure 31**. En pratique, pour des conceptions équilibrées ou pour des données comportant un grand nombre d'observations, une petite déviation de la normalité n'influence pas sérieusement les résultats [117].



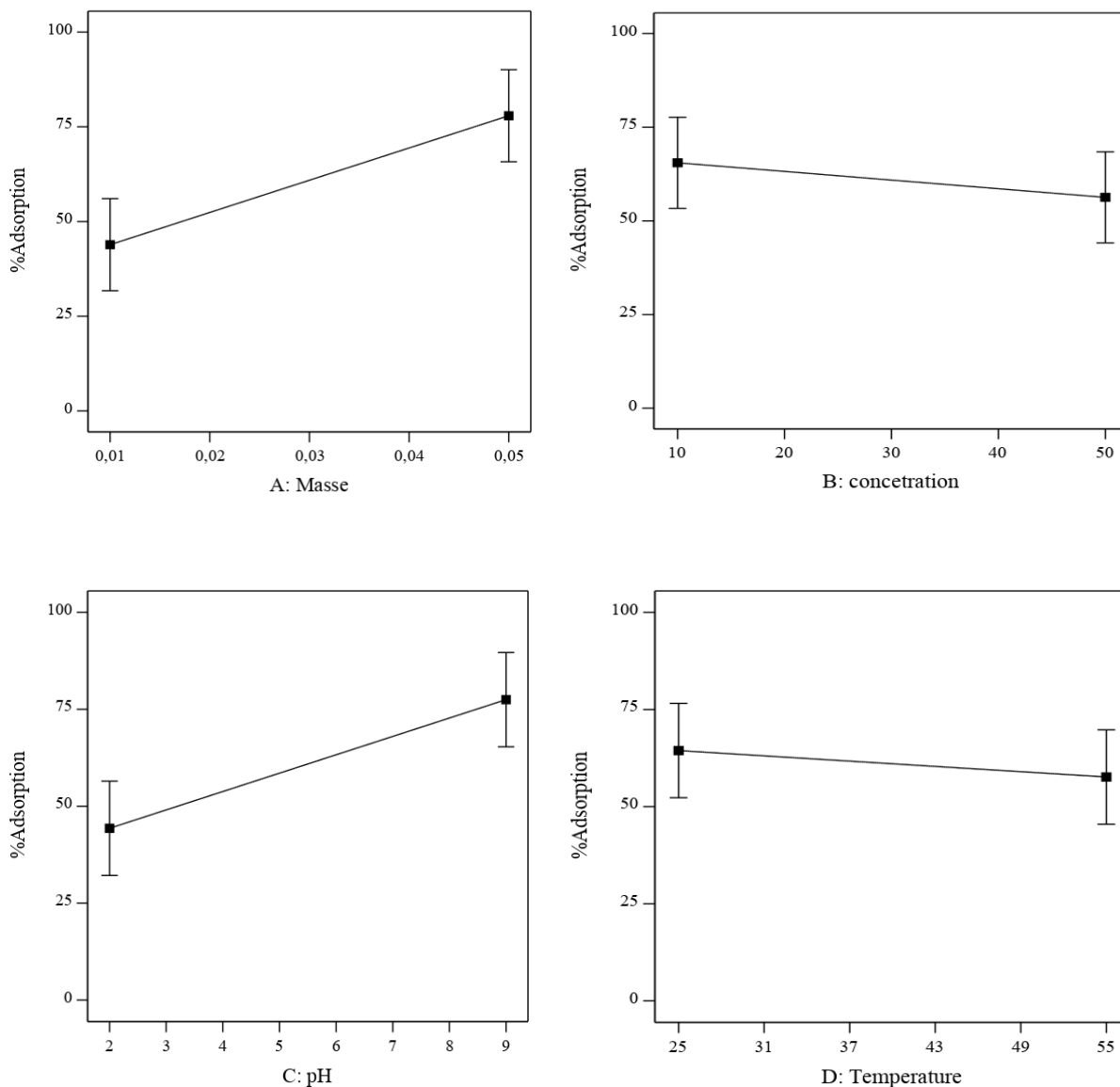
**Figure 31 : Efficacité prédite contre l'expérimentale du système BM-BBP**

### 3) Effets des facteurs principaux

En analysant la **Figure 31** et les effets standardisés dans le diagramme de Pareto (**Figure 30**), on peut voir que la masse d'adsorbant (A) et le pH (C) sont les facteurs les plus importants dans le processus d'adsorption. Le signe positif de ces deux coefficients signifie que l'efficacité d'élimination est favorisée pour des valeurs élevées de la masse d'adsorbant et de pH.

L'augmentation du pH de la solution de 2 à 9 augmente l'efficacité d'élimination de 70 % à 94 % et l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,2 à 1 g/L augmente l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène de 65,09 % à 94 %. Tout ceci est dû à l'augmentation des charges négatives à la surface de l'adsorbant en augmentant la valeur du pH et en augmentant le nombre de sites actifs et le nombre de pores en augmentant la masse d'adsorbant.

Et pour la concentration initiale, l'augmentation de ce dernier de 10 à 50 mg/L donne une diminution de 4 % de l'efficacité d'élimination. La même chose en augmentant la température de 25 °C à 55 °C donne une diminution de 3 % de l'efficacité d'élimination du BM.

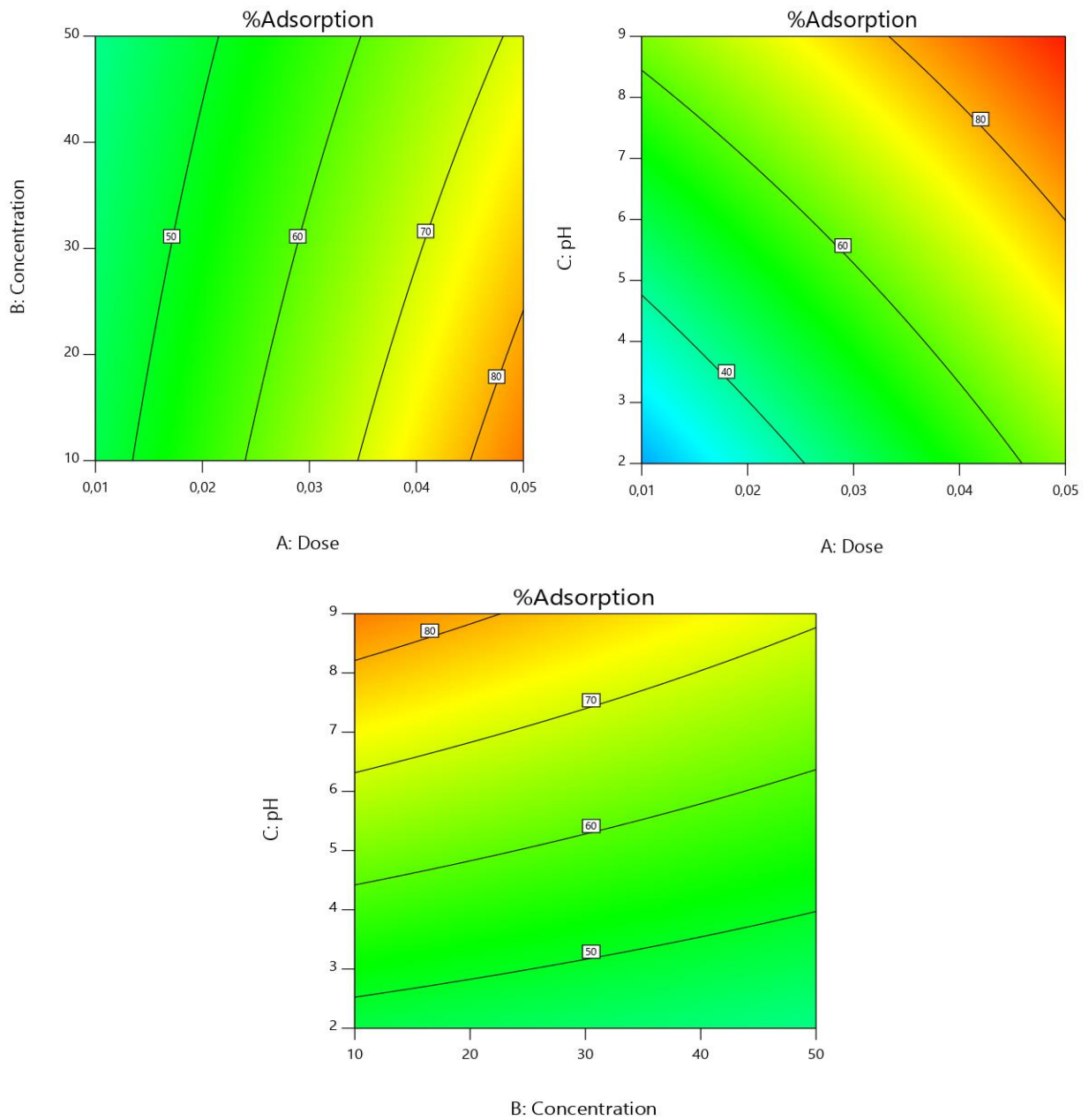


**Figure 32 : Principaux diagrammes d'effets des facteurs du système BM-BBP**

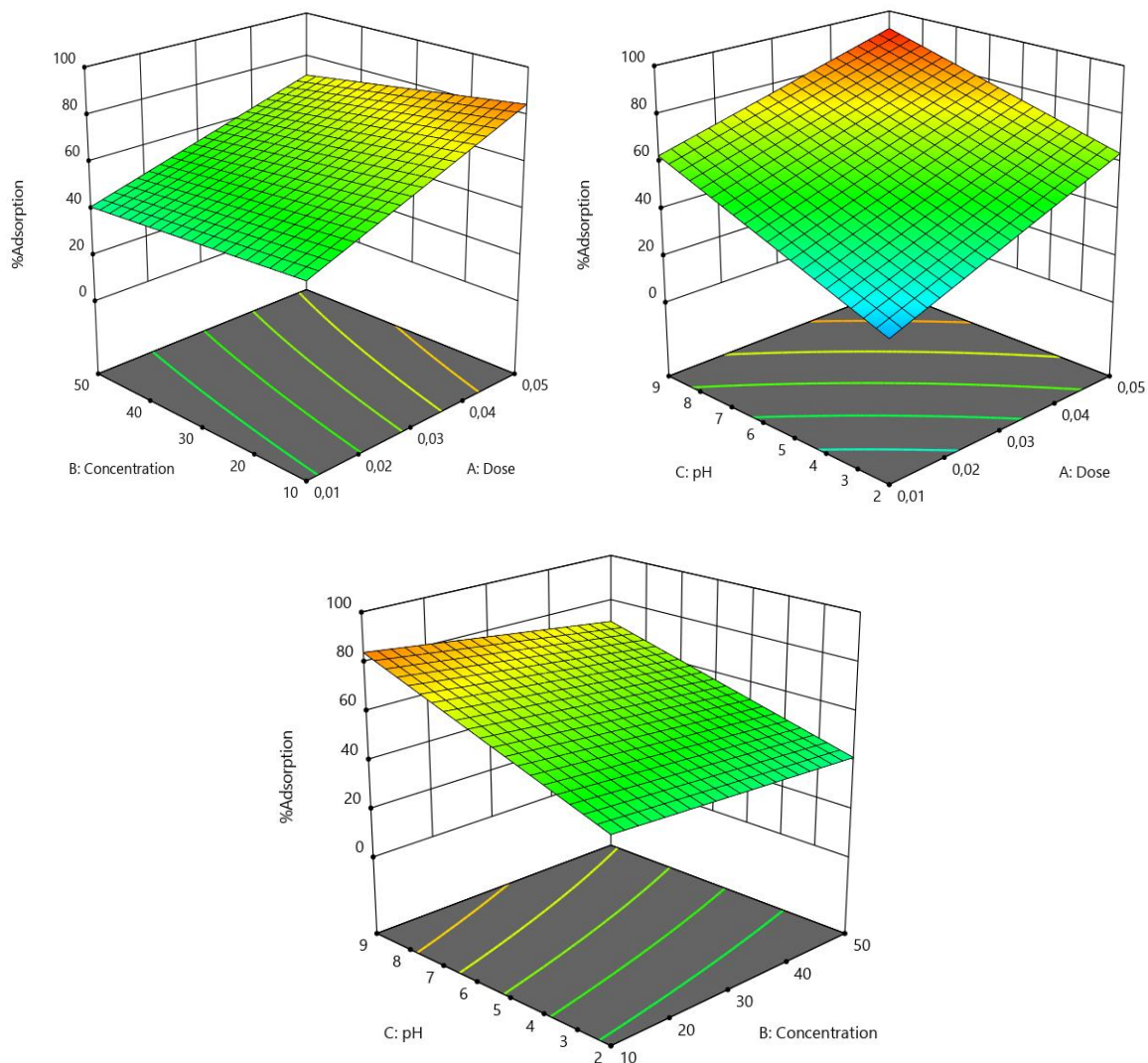
#### 4) Interactions et surface de réponses

La réponse du tracé de contour a été analysée et des surfaces ont été obtenues pour évaluer graphiquement la réponse de chaque facteur. La surface de réponse de certains facteurs est la fonction qui décrit comment la réponse évolue lorsque le niveau de ces facteurs change, lorsque les autres facteurs sont fixés à leurs niveaux optimaux. Les courbes de niveau et les tracés de surface pour les interactions significatives ont été présentés dans la **Figure 33** et la **Figure 34**.

Les courbes d'interaction montrent que l'interaction entre la dose d'adsorbant et le pH est plus significatif que l'interaction entre le pH et la concentration, la concentration et le dosage de l'adsorbant.



**Figure 33 : tracés de contour pour les effets d'interaction du système BM-BBP**



**Figure 34 : Surfaces 3D pour des interactions**

### 5) Optimisation du processus

Les conditions optimales de l'adsorption du BM en solution aqueuse ont été trouvées à 25 °C, 1 g/L du BBP, pH 9 et la concentration du colorant est 37,66 mg/L, ce qui conduit à un pourcentage d'adsorption égal à 94 %. Pour être sûr de ces conditions optimales, il est nécessaire de réaliser une expérience de confirmation sous ces conditions, qui donne un pourcentage d'adsorption égal à 93,7 %, ce qui confirme le modèle mathématique et le pouvoir prédictif du modèle.

### 6) Etude cinétique

Tous les résultats obtenus à partir des expériences de cinétique ont été traités en utilisant des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.



### 6.1) Pseudo-premier ordre

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  ont été obtenues grâce à l'ajustement par la courbe de tendance du modèle de premier ordre, ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour les différents états des colorants dans les systèmes. Le tracé du  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) à différentes concentrations initiales du colorant a montré que le système d'adsorption du colorant ne suit pas le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

De plus, il est clair que les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ne sont pas suffisamment élevées. De plus, les valeurs calculées de  $q_e$  de l'équation sont totalement différentes de celles mesurées expérimentalement (**Tableau 8**). Cela confirme que le système d'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

### 6.2) Pseudo-second ordre

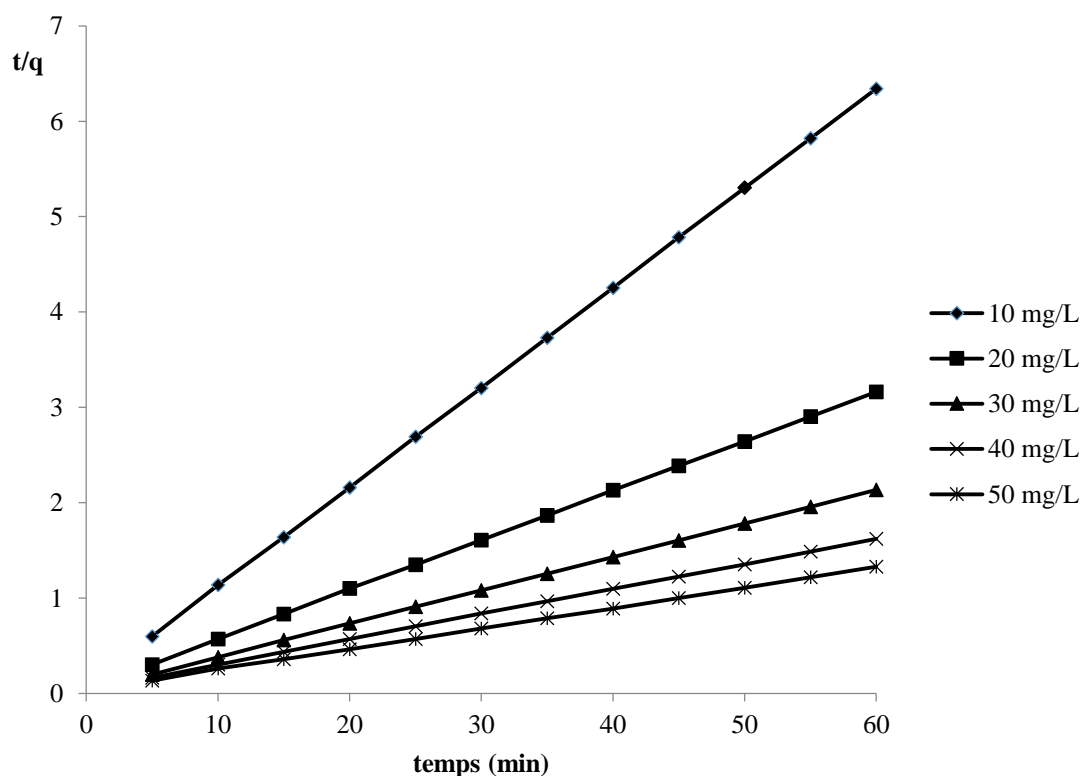
Dans le cas du pseudo-second ordre, la courbe reliant  $(t/q_t)$  et  $t$  devrait donner une relation linéaire si l'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre. Pour un graphique linéaire de  $(t/q_t)$  en fonction de  $t$  pour différents états des colorants est montré dans la **Figure 35**.

Les valeurs de  $k_2$ ,  $q_e$  et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ont été calculés à partir de l'ajustement par la courbe de tendance du modèle de pseudo-second ordre et sont donnés dans le **Tableau 8**.

Les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle sont très proches de celles mesurées expérimentalement, et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour les différents états du système sont également strictement supérieurs à 0,99. Cela confirme que le système peut être décrit par le modèle de pseudo-second ordre qui conduit à interpréter que ce modèle cinétique donne une idée claire du processus d'adsorption, qui peut très probablement être contrôlé par le processus de chimisorption [118].

concentration (mg/L)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$
10	9,46	0,075	1,08	0,969	0,14	9,615	0,999
20	18,97	0,08	1,76	0,979	0,05	19,607	0,999
30	28,08	0,107	2,30	0,966	0,04	28,571	0,999
40	36,97	0,103	3,36	0,888	0,016	38,461	0,999
50	45,19	0,108	3,67	0,973	0,012	47,619	0,999

**Tableau 8 : Constantes cinétiques d'adsorption du BM sur BBP**



**Figure 35 : modèle de pseudo second ordre du système BM-BBP**

### 7) Isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour bien décrire le système d'adsorption et pour obtenir des informations importantes sur ce système.

Le tracé de la courbe ( $C_e/q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) donne une ligne droite avec une interception de ( $1/q_m K_L$ ) et une pente de ( $1/q_m$ ). Le **Tableau 9** montre les valeurs de ces deux paramètres précédents et le coefficient de régression  $R^2$ .

L'isotherme de Freundlich est obtenue en supposant qu'une surface hétérogène présente une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface du support ou de l'adsorbant. Les constantes et les paramètres ont été obtenus à partir de la courbe  $\log(q_e)$  par rapport à  $\log(C_e)$  qui devrait donner une droite avec une pente de ( $1/n$ ) et l'interception de  $\log(K_f)$ .

Les paramètres de Freundlich ont été obtenus à partir du tracé de la courbe de  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  pour avoir une ligne droite avec une pente de ( $1/n$ ) et l'interception de  $\log(K_f)$ . Les valeurs des paramètres ( $K_f$ ),  $n$  et les coefficients de régression des différents états du système sont présentés dans le **Tableau 9**.

Une comparaison entre les valeurs du coefficient de régression des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le colorant montre que l'isotherme de Langmuir est l'isotherme qui décrit bien les données d'équilibre et montre que l'adsorption se fait en monocouche avec un coefficient de régression supérieur à 0,99 la valeur de  $R_L$  montre que l'adsorption est favorable avec un  $0 < R_L < 1$  [119].

T (°K)	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
298	103,09	0,22	0,998	2,08	24,32	0,9761
308	99	0,29	0,9925	1,73	22,49	0,9836
318	90,9	0,4	0,9934	2,3	27,4	0,9875

**Tableau 9 : Résultats des différents diagrammes isothermes du système BM-BBP**

### 8) Etude thermodynamique

Des paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  ont été utilisés pour décrire le comportement de l'adsorption du BM par BBP et ont été déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$K_c = \frac{C_s}{C_l}$$

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

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

Où  $K_c$  est la constante d'équilibre,  $C_s$  est la concentration à l'équilibre en phase solide (mg/L), le  $C_l$  est la concentration à l'équilibre en phase liquide (mg/L),  $T$  est la température exprimée en Kelvin et  $R$  (8.314 J/mol.K) est la constante de gaz universelle. Les valeurs  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$  obtenues à partir des courbes de Van't Hoff interceptées et de la pente sont présentées dans le **Tableau 10**.

La valeur  $\Delta H^{\circ}$  est de -10,25 kJ/mol indique que l'adsorption était de nature exothermique. La valeur négative de  $\Delta S^{\circ}$  (**Tableau 10**) montre que l'adsorption sur le BBP se produit par un caractère aléatoire décroissant à l'interface BM-BBP. Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}$  montrent que l'adsorption est fortement favorable et spontanée et a augmenté de -6,81 kJ/mol à -6,47 kJ/mol avec une augmentation de la température de 298 K à 328 K [120].

T (K)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol.K)
298	-6,81		
308	-6,70		
318	-6,58	-10,25	-11,53
328	-6,47		

**Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques du système BM-BBP à diverses températures**

## 9) Conclusion

Bombax bunopozense est utilisé pour la première fois pour l'élimination des colorants. L'adsorption est l'une des premières études réalisées sur cette substance et a montré qu'elle avait une capacité d'adsorption élevée égale à 103,09 mg/g pour le BM en utilisant le plan factoriel complet avec 16 expériences et 4 facteurs principaux.

En outre, une équation mathématique a été établie pour prédire l'efficacité d'élimination du BM. En utilisant l'analyse statistique, la première équation modélisant le système est éliminée et remplacée par une nouvelle afin d'optimiser les paramètres qui affectent les résultats avec un coefficient de détermination ( $R^2$ ) égal à 99,42 % et un CV % = 5,1. Les paramètres les plus

importants dans ce système sont la masse d'adsorbant et le pH, suivis de l'interaction entre la dose d'adsorbant, le pH et la concentration. Les conditions optimales de température, de concentration, de dosage d'adsorbant et de pH sont : 25 ° C, 37,66 mg/L, 1 g/L et 9 g/L respectivement. Le modèle d'adsorption est également identifié par le modèle de Langmuir, ce qui signifie qu'il s'agit d'une adsorption monocouche et que le pseudo-second ordre définit la chimisorption.

L'étude thermodynamique a montré que, la valeur de  $\Delta H^\circ$  s'établit à -10,25 kJ / mol, ce qui indique que l'adsorption était de nature exothermique, et la valeur négative de  $\Delta S^\circ$  montre que l'adsorption sur le BBP se produit par un caractère aléatoire décroissant à l'interface solide / liquide, et finalement les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  montrent que l'adsorption est fortement favorable et spontanée.

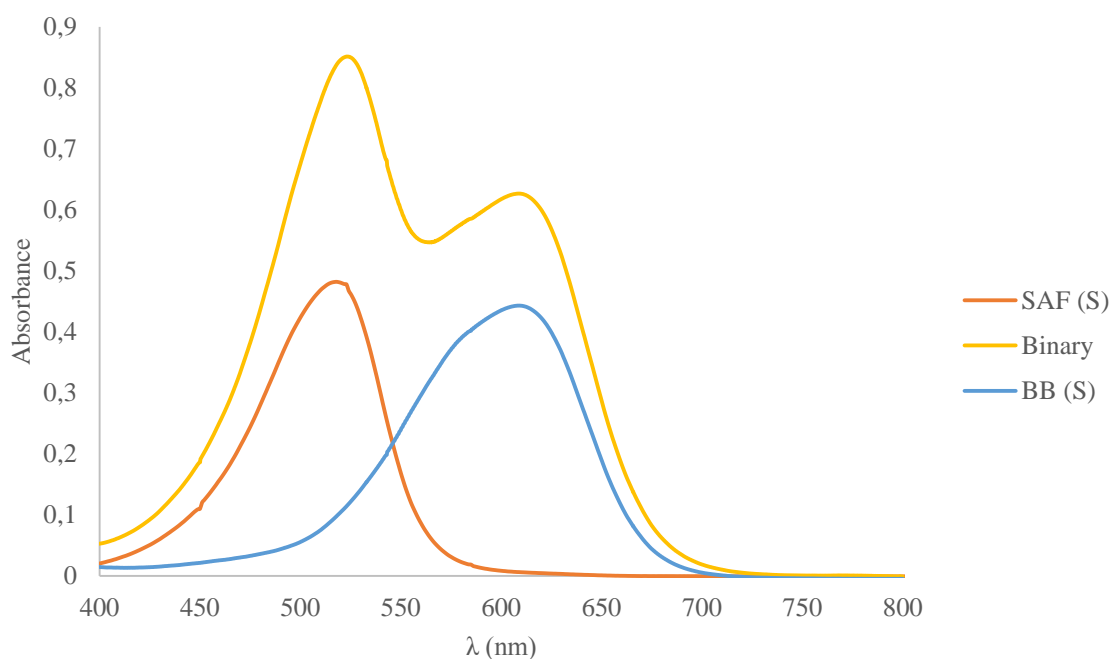
## II) Élimination du BB41 et Safranine en mélange binaire par BBP avec utilisation du plan composite centré

Cette étude est focalisée sur l'adsorption d'un mélange binaire du BB41 et SAF à l'aide du BBP comme adsorbant. En utilisant le plan de Plackett-burman comme plan de criblage de 5 facteurs principaux : le pH, la masse d'adsorbant, la température, les concentrations du BB41 et celle du SAF avec 3 niveaux et 15 essais à réaliser.

L'étude statistique a pour but d'établir à modèle mathématique d'optimisation à l'aide de l'analyse de la variance, l'étude des effets des facteurs (Pareto) et sélectionner les conditions optimales communes de l'adsorption des deux colorants. Une étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption a pour objectif d'expliquer le mécanisme d'adsorption.

### 1) Spectres d'absorption

La **Figure 36** montre les spectres individuels et le spectre binaire des colorants BB41 et SAF. On peut voir qu'il n'y a pas de chevauchement des spectres des deux colorants étudiés dans le système binaire.

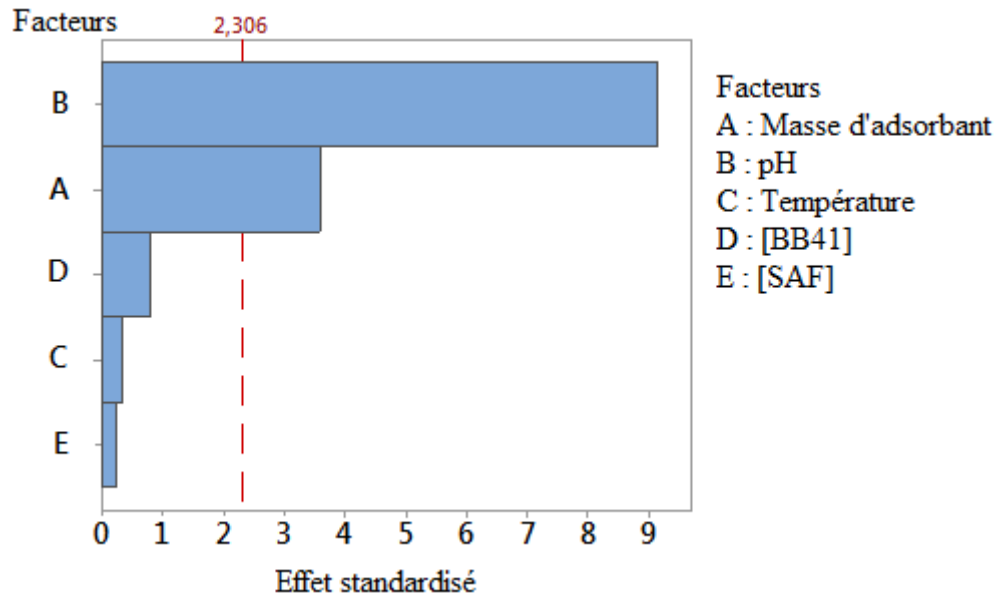


**Figure 36 : les spectres uniques et le spectre binaire des colorants BB41 et SAF**

## 2) Effets significatifs des facteurs principaux du plan Plackett burman

Grâce au plan de Plackett-burman, des expériences préliminaires ont été réalisées en faisant varier cinq facteurs, avec une gamme de pH de 2 à 9, une masse d'adsorbant de 0,01 g à 0,03 g et une température allant de 25 °C à 55 °C et la concentration du SAF et BB41 de 10 mg/L à 20 mg/L à deux niveaux ont été examinés avec 15 expériences (12 + 3 points centraux).

(a)



(b)

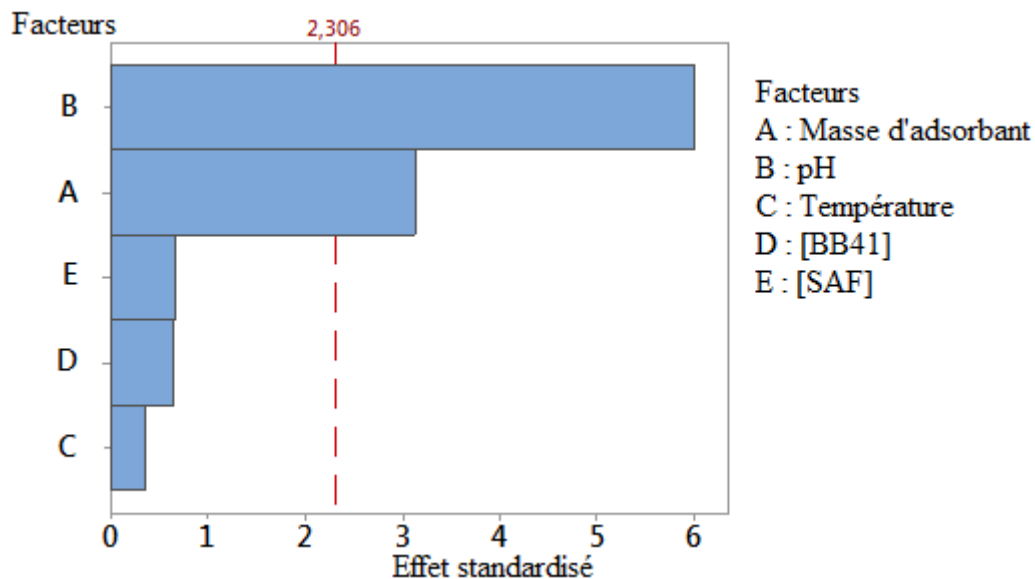


Figure 37 : Diagramme de Pareto pour BB 41 (a) et SAF (b)

A partir de ces expériences, les résultats ont été analysés en utilisant la conception Plackett-Burman, qui montre que la masse d'adsorbant (X1) et le pH (X2) ont les effets les plus significatifs. L'analyse des effets des paramètres est représentée à l'aide de l'effet principal normalisé de Pareto (P = 95%) avec une ligne de référence du test de student de 2,306. La **Figure 37** montre la contribution significative des paramètres X1 et X2 à l'élimination des colorants avec des valeurs p inférieures à 0,05. A la lumière de ces résultats de criblage et afin de réaliser une optimisation, les trois autres variables non significatives ont été maintenues à des valeurs appropriées.

### 3) Modélisation mathématique et analyse

Le plan composite centré d'optimisation, est présenté dans le **Tableau 11** avec les résultats expérimentaux et prédits des deux colorants étudiés en utilisant 13 expériences. Dans le but de pouvoir sélectionner le modèle mathématique correct des deux réponses parmi les différents modèles linéaires, interactifs, quadratiques et cubiques. Les résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant deux tests, la somme séquentielle des carrés du modèle de deux réponses (**Tableau 12**) et les statistiques sommaires du modèle (**Tableau 13**). Les résultats des deux tests indiquent que les modèles linéaires et interactifs (facteur\*facteur) ont un faible coefficient de régression R<sup>2</sup>. Ainsi que les valeurs de p ajustées et prédites et supérieures par rapport au modèle quadratique. Le modèle cubique a été trouvé comme un alias et n'est pas recommandé. Le modèle quadratique a donc été choisi pour bien décrire les effets des différentes variables du système d'adsorption de BB41 et de SAF dans les mélanges aqueux. Les deux modèles polynomiaux quadratiques sont obtenus en fonction des facteurs codés des deux réponses ci-dessous :

$$\%BB41 = 83,55 + 0,9653 * A + 4,05 * B - 0,5921 * AB + 1,22 * A^2 - 0,879 * B^2$$

$$\%SAF = 74,24 + 0,18 * A + 6,57 * B - 0,1326 * AB + 1,49 * A^2 - 1,5 * B^2$$

Où :

- % BB41 et % SAF représentent l'efficacité d'élimination
- A et B représentent respectivement le pH et le dosage de l'adsorbant



Exp	pH	Masse	Efficacité d'adsorption (%)			
			BB41		SAF	
			Expérimentale	Prédite	Expérimentale	Prédite
1	7,5	25	84,77	83,55	74,06	74,24
2	6	30	86,55	87,57	80,17	80,76
3	9,62	25	87,39	87,36	78,15	77,48
4	7,5	17,92	74,94	76,06	60,07	61,94
5	9	30	87,39	88,32	79,16	80,85
6	7,5	25	82,92	83,55	73,28	74,24
7	7,5	32,07	88,85	87,52	82,18	80,53
8	7,5	25	82,37	83,55	74,91	74,24
9	9	20	82,2	81,4	68,77	67,97
10	5,37	25	84,8	84,63	76,09	76,97
11	7,5	25	83,58	83,55	73,26	74,24
12	7,5	25	84,11	83,55	75,72	74,24
13	6	20	78,99	78,28	69,25	67,35

**Tableau 11 : Matrice de conception composite centrale de deux variables pour l'adsorption simultanée des colorants avec des valeurs expérimentales et prédites de R% de BB41 et SAF**

Colorant	Source	Somme des carrées	ddl	Carrée moyenne	F-valeur	p-valeur	Remarques
<b>BB41</b>	Moyenne	91201,28	1	91201,28			
	linéaire	138,84	2	69,42	23,86	0,0002	
	2FI	1,40	1	1,40	0,4558	0,5166	
	<b>Quadratique</b>	<b>18,02</b>	<b>2</b>	<b>9,01</b>	<b>6,52</b>	<b>0,0252</b>	<b>Suggérer</b>
	Cubique	5,98	2	2,99	4,05	0,0902	Alias
	Résiduel	3,69	5	0,7389			
	Totale	91369,21	13	7028,40			
<b>SAF</b>	Moyenne	71642,45	1	71642,45			
	linéaire	345,89	2	172,94	31,21	< 0,0001	
	2FI	0,0703	1	0,0703	0,0114	0,9172	
	<b>Quadratique</b>	<b>35,90</b>	<b>2</b>	<b>17,95</b>	<b>6,46</b>	<b>0,0257</b>	<b>Suggérer</b>
	Cubique	14,81	2	7,41	8,00	0,0277	Alias
	Résiduel	4,63	5	0,9258			
	Totale	72043,75	13	5541,83			

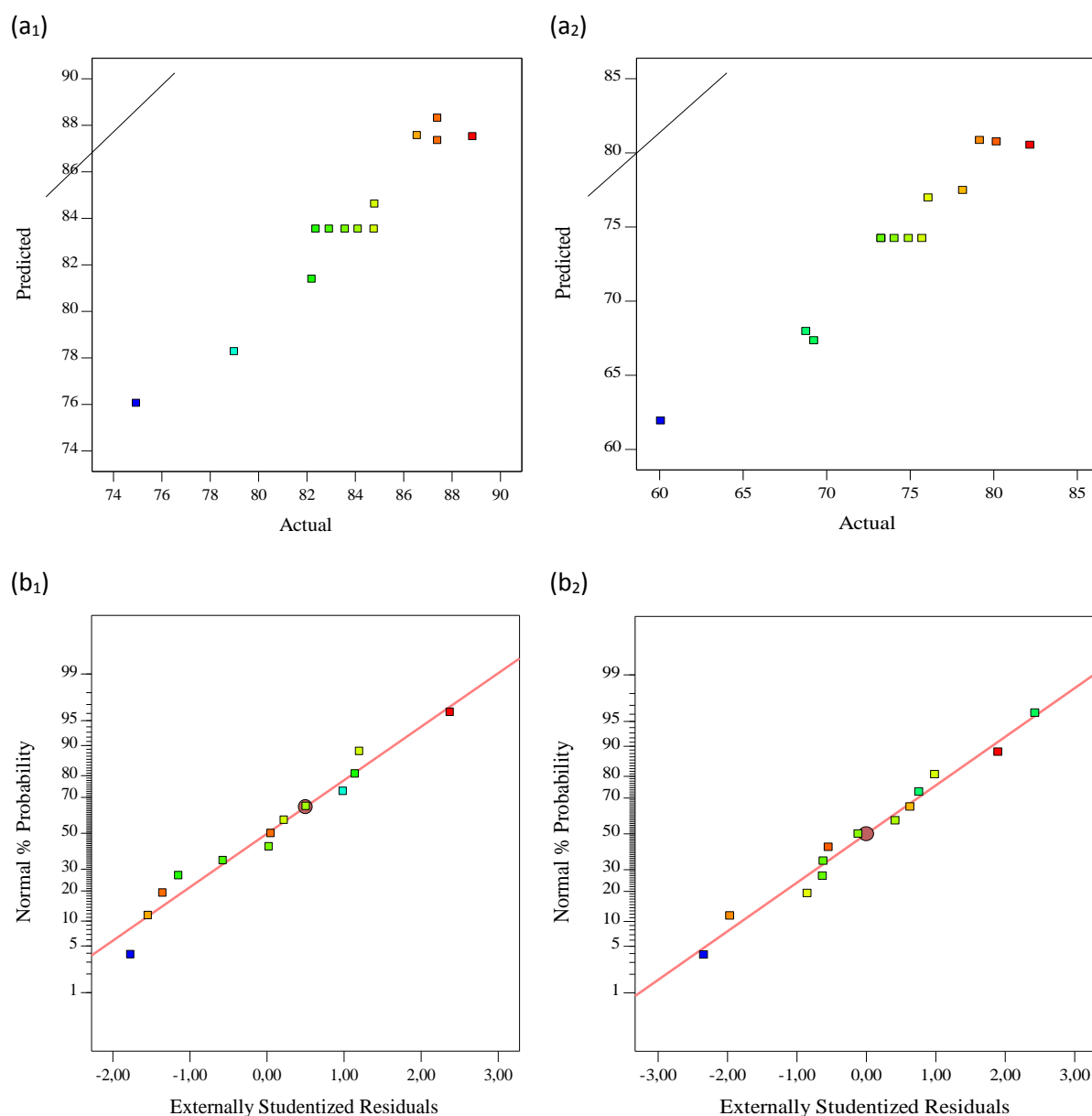
**Tableau 12 : somme séquentielle des carrés du modèle pour le mélange du BB41 et SAF**

Colorant	Source	Std,Dev,	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> Ajusté	R <sup>2</sup> Prédite	PRESS	Remarques
<b>BB41</b>	Linéaire	1,71	0,8268	0,7921	0,6412	60,25	
	2FI	1,75	0,8351	0,7802	0,5994	67,27	
	<b>Quadratique</b>	<b>1,18</b>	<b>0,9424</b>	<b>0,9013</b>	<b>0,7096</b>	<b>48,77</b>	<b>Suggérer</b>
	Cubique	0,8596	0,9780	0,9472	0,9328	11,28	Alias
<b>SAF</b>	linéaire	2,35	0,8619	0,8343	0,7069	117,62	
	2FI	2,48	0,8621	0,8161	0,6446	142,64	
	<b>Quadratique</b>	<b>1,67</b>	<b>0,9515</b>	<b>0,9169</b>	<b>0,7182</b>	<b>113,08</b>	<b>Suggérer</b>
	Cubique	0,9622	0,9885	0,9723	0,9680	12,85	Alias

**Tableau 13 : Statistiques sommaires du modèle pour le mélange BB41 et SAF**

#### 4) Adéquation du modèle mathématique développé

La pertinence du modèle quadratique sélectionné est testée en utilisant la courbe prédite versus réelle (**Figure 38a**), et également un tracé normal des résidus (**Figure 38b**), afin de déterminer la relation entre les valeurs expérimentales et celles prédites et de déterminer le pouvoir du modèle à prédire les résultats de l'efficacité d'élimination des colorants étudiés. La **Figure 38** montre que les résidus via les valeurs de prédiction des deux réponses sont minimales, ce qui est également confirmé par le **Tableau 8**, qui montre qu'il existe un bon accord entre les données expérimentales et les données prédites utilisant le modèle quadratique.



**Figure 38 : Graphiques de l'adéquation du modèle : graphique réel vs prédite pour BB41 (a1) et SAF (a2), tracé normal des résidus pour BB41 (b1) et SAF (b2)**

## 5) Analyse de la variance (ANOVA)

La signification statistique du modèle mathématique quadratique déjà développé a été analysée par analyse de variance (ANOVA) à travers les valeurs F et p correspondantes du modèle d'adsorption du mélange binaire de BB41 et SAF (**Tableau 14**). Les valeurs élevées de la valeur F et la faible valeur p des deux modèles développés confirment la signification des modèles quadratiques. La qualité de la régression du modèle a été évaluée par le  $R^2$ , précision adéquate (PA) et CV%, qui montre clairement que les différences entre les valeurs expérimentales et prédites sont si faibles et confirme également la fiabilité des modèles développés. Le PA mesure le rapport signal sur bruit, Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le rapport de 15,35 et 16,703 pour BB41 et SAF indique respectivement un signal adéquat [121].

Source	BB41				
	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F-valeur	p-valeur
<b>Modèle</b>	5	158,26	31,65	22,91	0,0003
A-pH	1	7,45	7,45	5,39	0,0532
B-Dose	1	131,39	131,39	95,09	< 0,0001
AB	1	1,4	1,4	1,01	0,3473
A <sup>2</sup>	1	10,39	10,39	7,52	0,0288
B <sup>2</sup>	1	5,37	5,37	3,89	0,0892
CV%		1,4			
R <sup>2</sup>		0,9424			
PA		15,34			

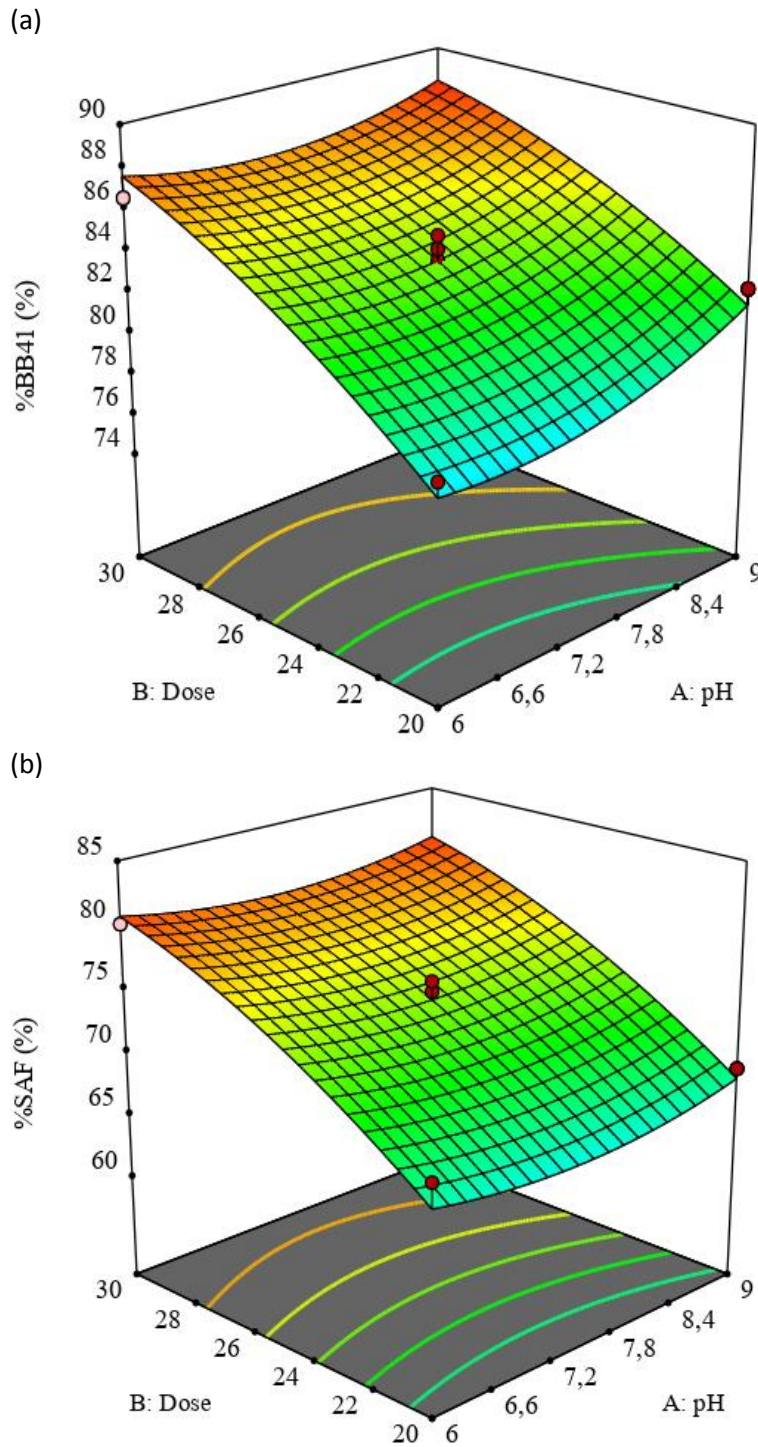
  

Source	SAF				
	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F-valeur	p-valeur
<b>Modèle</b>	5	381,86	76,37	27,49	0,0002
A-pH	1	0,2591	0,2591	0,0933	0,7689
B-Dose	1	345,63	345,63	124,43	<0,0001
AB	1	0,0703	0,0703	0,0253	0,8781
A <sup>2</sup>	1	15,48	15,48	5,57	0,0503
B <sup>2</sup>	1	15,73	15,73	5,66	0,0489
CV%		2,25			
R <sup>2</sup>		0,9515			
PA		16,7			

**Tableau 14 : Analyse de la variance (ANOVA)**

## 6) Tracés de surface de réponse-3D

Les graphiques tridimensionnels de la surface de réponse des interactions des deux facteurs influençant l'efficacité d'élimination de BB41 et des SAF sont présentés à la **Figure 39**. Ces courbes sont obtenues par une interaction de données de deux facteurs réels, le pH et la masse d'adsorbant à et valeurs optimales d'autres facteurs. La **Figure 39a** montre l'interaction du pH avec la masse d'adsorbant dans le cas du BB41. L'efficacité d'élimination de BB41 augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, ce qui augmente les sites actifs responsables de l'adsorption. Ce qui montre un effet significatif de la masse d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination de BB41 par rapport au pH. De l'autre côté, la **Figure 39b** montre également l'effet d'interaction du pH et de la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination des SAF, une augmentation de la masse d'adsorbant influence directement l'augmentation de l'efficacité d'élimination des SAF. Nous avons vu que l'efficacité d'adsorption des deux colorants du mélange augmente tout en augmentant la masse de l'adsorbant et que l'effet du pH n'est pas aussi important sur la réponse [122].



**Figure 39 : Tracés de surface de réponse représentant l'effet des variables de processus sur la suppression de BB41 et de SAF**

### 7) Optimisation et confirmation

L'optimisation simultanée des deux réponses de BB41 et SAF a été réalisée à l'aide du Design expert afin de trouver des conditions d'adsorption optimales pour une rétention

maximale de BB41 et SAF dans un mélange binaire. Cette méthode vise à évaluer un point qui maximise la désirabilité et les conditions optimales communes des deux colorants, et sont les suivantes : un pH égal à 8,54 et une masse d'adsorbant égale à 0,023 g, la température est fixée à 25 °C et également le cas pour la concentration initiale de colorants égale à 20 mg/L dans les conditions optimales sélectionnées. La rétention attendue de BB41 et de SAF s'est avérée respectivement de 83,76 % et 73,23 %, avec une désirabilité de 1,00. La puissance reproductible des conditions optimales pour prédire les valeurs des réponses optimales a été testée et les valeurs obtenues par une expérience réelle (83,07% et 73,5%) pour BB41 et SAF ont respectivement permis de valider les conditions optimisées et le modèle mathématique.

### 8) Etude cinétique

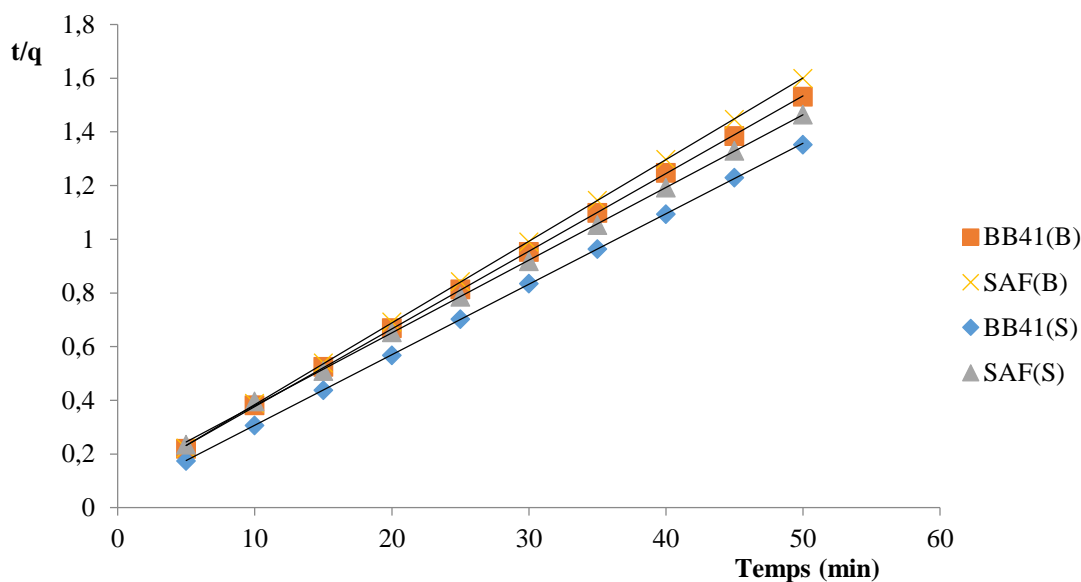
Les résultats obtenus à partir des différentes expériences cinétiques dans des systèmes simples et binaires ont été traités par des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, Les valeurs de ( $k_1$ ) et ( $q_e$ ) ont été obtenues à partir de l'ajustement linéaire des points par la courbe de tendance du modèle de premier ordre. Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des différents états des colorants cationiques dans les systèmes simples et binaires sont représentés dans le **Tableau 15**. Les résultats ont montré que, le système d'adsorption de colorant ne suit pas le modèle cinétique du premier ordre.

De plus, les valeurs des coefficients de corrélation peuvent ne pas être suffisamment élevées pour différentes concentrations de colorants (de 10 à 50 mg/L) dans les systèmes simples et binaires. De plus, les valeurs de ( $q_e$ ) calculées de l'équation du modèle cinétique sont totalement différentes de celles mesurées expérimentalement, Cela confirme que le système d'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

Un graphique linéaire de ( $t/q_t$ ) en fonction de ( $t$ ) pour différents états de colorant est établi dans la **Figure 40**. Les valeurs de ( $k_2$ ), ( $q_e$ ) et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ont été calculés à partir de l'ajustement linéaire des points par la courbe du modèle pseudo-second ordre, comme indiqué dans le **Tableau 15**. Comme le montre ce tableau, les valeurs calculées par le modèle sont très proches de celles mesurées expérimentalement, et les coefficients de corrélation dans les différents états du système sont également strictement supérieurs à 0,99. Tout ceci confirme que le système d'adsorption peut être décrit par le modèle de pseudo-second ordre, ce qui conduit à une interprétation, que ce modèle cinétique donne une idée du processus d'adsorption du mélange binaire du BB41 et SAF qui peut très probablement être contrôlé par le processus de chimisorption [123].

	pseudo-first-ordre				pseudo-second-ordre		
	$q_{exp}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )* $10^{-3}$	$q_{cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg*min)* $10^{-3}$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$
BB41(S)	37,25	85,21	3,12	0,857	14,38	38,46	0,999
BB41(B)	32,64	94,19	3,49	0,963	9,56	34,6	0,999
SAF(S)	34,42	85,21	3,79	0,982	6,81	37,04	0,999
SAF(B)	31,27	91,65	3,20	0,981	11,59	32,89	0,999

**Tableau 15 : Données cinétiques pour BB41 et SAF en mélange simple et binaire**



**Figure 40 : modèle de pseudo-second ordre pour les systèmes uniques et binaires des colorants BB41 et SAF (T : 298 K ; pH : 8 ; concentrations BB41 et SAF : 20 mg/L ; adsorbant BBP : 25 mg et V : 50 mL).**

### 9) Isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour comprendre le mécanisme d'adsorption et fournir autant d'informations importantes sur ce processus.

Le but du modèle de Langmuir est de supposer que les molécules de colorant sont attachées à la surface solide d'un adsorbant en formant une monocouche. Les valeurs de ( $q_{max}$ ), ( $K_L$ ) et ( $R^2$ ) sont regroupés dans le **Tableau 16**.



L'isotherme de Freundlich est obtenue en supposant une surface hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption à la surface et une formation de différentes couches à la surface. Les valeurs des paramètres ( $K_f$ ), ( $n$ ) et les coefficients de régression des différents états du système sont présentés dans le **Tableau 16**. La comparaison des valeurs de coefficient de régression des isothermes de Langmuir et Freundlich pour BB41 et SAF dans le système binaire et unique montre que le L'isotherme de Langmuir est l'isotherme qui décrit les données d'équilibre expérimentales et montre que l'adsorption est en monocouche, avec un coefficient de régression supérieur à 0,99 et la valeur de  $R_L$  montre que l'adsorption est favorable avec un  $0 < R_L < 1$  [124].

System	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
BB41 (S)	128,2	0,134	0,991	1,51	20,78	0,945
BB41 (B)	75,18	0,231	0,996	1,94	16,27	0,984
SAF (S)	111,11	0,163	0,998	1,65	17,32	0,979
SAF (B)	80,64	0,154	0,995	1,72	12,92	0,988

**Tableau 16** : Données des isothermes pour BB41 et SAF dans les systèmes uniques et binaires

## 10) Conclusion

Dans cette étude, un plan de plackett burman a été utilisé pour sélectionner les facteurs influençant l'adsorption du mélange de deux colorants cationiques, BB41 et SAF, avec 5 facteurs à étudier, tels que la concentration initiale de colorants, la masse d'adsorbant (BBP), le pH et température (°C). Un test de Pareto a permis de sélectionner le pH et la masse d'adsorbant en tant que facteurs peuvent avoir un effet significatif sur les réponses. Par la suite un plan composite centré a été utilisé pour optimiser les facteurs responsables de la variation de l'efficacité d'élimination, l'analyse a établi deux modèles mathématiques quadratiques du BB41 et du SAF et la surface de réponse montre les interactions du facteur de pH et la masse d'adsorbant avec un effet remarquable de la masse de BBP. Les conditions optimales communes du système binaire se sont avérées être une dose de BBP de 0,46 g/L et un pH de 8,54. Dans les conditions optimales des facteurs à étudier, les colorants BB41 et SAF présentent respectivement une efficacité d'élimination de 83,76 et 73,23 %, ce qui est confirmé par une expérience ultérieure dans les mêmes conditions optimales.

# CHAPITRE IV

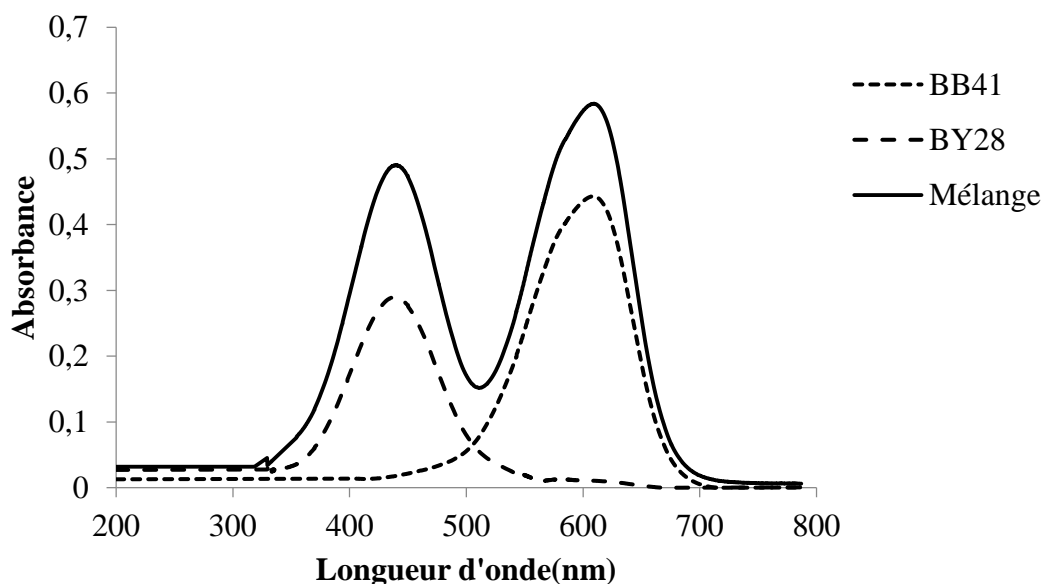
## I) Etude expérimentale et théorique pour l'élimination compétitive de deux colorants cationiques sur BBP

La plupart des études réalisées pour éliminer les colorants cationiques ont été réalisées sur un seul colorant, ce qui nous a conduit à étudier la possibilité d'éliminer un mélange de deux colorants à la fois, proche des conditions réelles des effluents dans l'environnement, car les rejets industriels sont un mélange complexe de plusieurs polluants.

Les indices de réactivité théorique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont devenus un outil puissant et informatif pour étudier la réactivité organique et pour décrire les interactions intermoléculaires. La possibilité d'adsorption du Basique Bleu 41(BB41) et le Jaune Basique 28 (BY28) dans le système binaire et a été étudié expérimentalement et théoriquement en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Afin d'expliquer la compétitivité entre les deux colorants sur des sites actifs et leur réactivité, et vérifier si les résultats expérimentaux sont en bonne corrélation avec les résultats théoriques.

### 1) Spectre d'absorption

La **Figure 41** montre les spectres uniques et binaires des colorants BB41 et BY28. On peut voir qu'il n'y a pas chevauchement des spectres des deux colorants étudiés dans le système binaire.

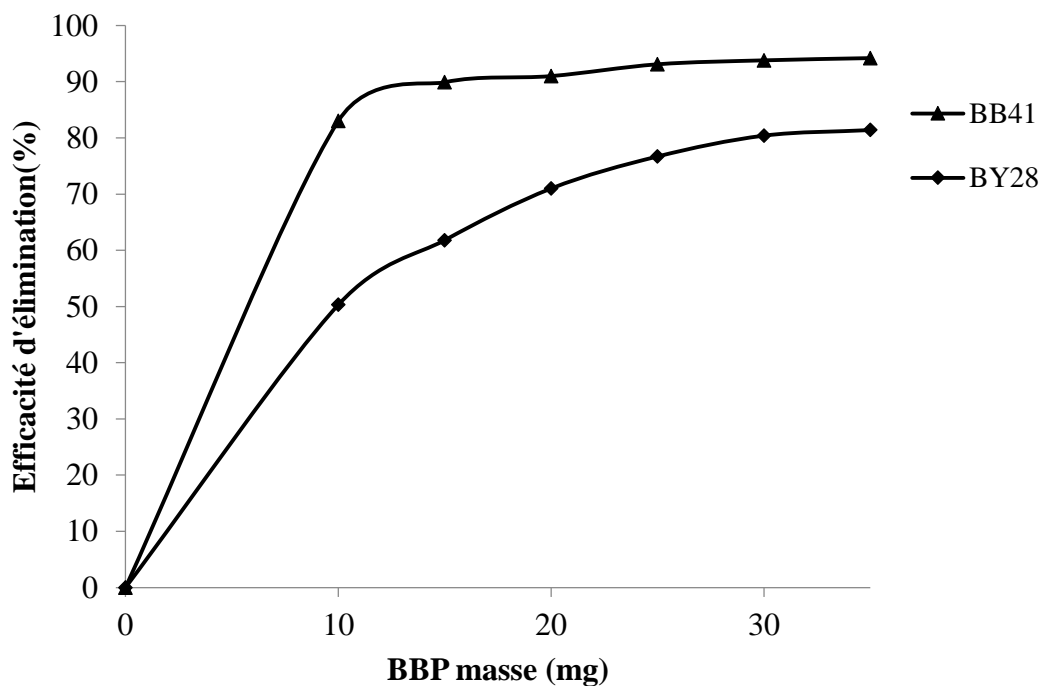


**Figure 41 : Spectres d'absorption de BB41 ; BY28 et leur mélange**

**(Concentration : 10 mg/L pour chaque colorant dans des solutions uniques et binaires)**

## 2) Effet de la masse d'adsorbant BBP sur l'adsorption des colorants en system unique

Dans cette étude, l'effet de la masse d'adsorbant BBP sur l'efficacité d'élimination de deux colorants, BB41 et BY28, a été étudié à différentes doses variant de 10 à 35 mg et la concentration de chaque colorant est fixée à 20 mg/L après 60 minutes de contact entre le colorant et l'adsorbant. Les résultats sont présentés sur la **Figure 42**, le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, ce qui signifie que le nombre de sites d'adsorption augmente lorsque la surface d'adsorption augmente, ce qui donne plus de pores et de volume au colorant pour être adsorbé. À la lumière de ces résultats, il apparaît que le poids de 25 mg est la masse d'adsorbant optimale pour les deux colorants.

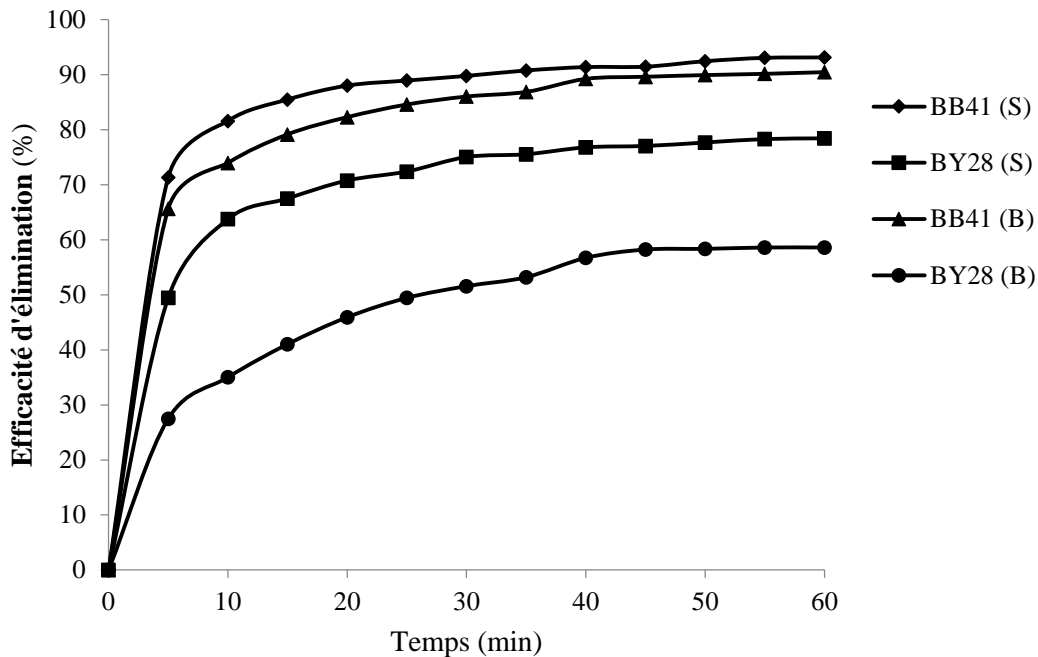


**Figure 42 : Effet de la dose d'adsorbant BBP sur l'efficacité d'élimination de BB41 et BY28 dans un système unique (concentrations BB41 et BY28 : 20 mg/L ; pH : 8 ; T : 298 K et temps de contact : 60 min)**

## 3) L'adsorption compétitive des colorants BB41 et BY28 sur l'adsorbant BBP

La compétition a été réalisée après l'étude de l'adsorption des deux colorants dans un système séparé, nous avons utilisé un volume total de 50 ml du système binaire. La concentration initiale du BB41 et BY28 est de 20 mg/L, en utilisant 25 mg d'adsorbant BBP. Comme le montre la **Figure 43**, le pourcentage d'adsorption dans le système binaire de BB41 et BY28 a été comparé une par une aux premières valeurs du système unique. L'efficacité

d'élimination de BB41 reste sans différence notable dans le système simple et binaire (respectivement 93,12 et 90,45%), mais dans le cas de BY28, le pourcentage d'adsorption est passé de 78,41 à 58,59% avec un temps de contact maximal de 60 minutes. L'efficacité d'élimination augmente en augmentant le temps de contact jusqu'à 45 minutes et reste stable après ce délai.



**Figure 43: Adsorption compétitive du BB41 et BY28 sur BBP(temps de contact: 60 min; pH: 8; T 298 K; concentrations en BB41 et BY28: 20 mg/L; V: 50 mL et masse de BBP: 25 mg).**

Les résultats ont montrés que le colorant BB41 est le premier à être adsorbé sur les sites actifs, et que BB41 est plus électrophile que BY28 [125].

#### 4) Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

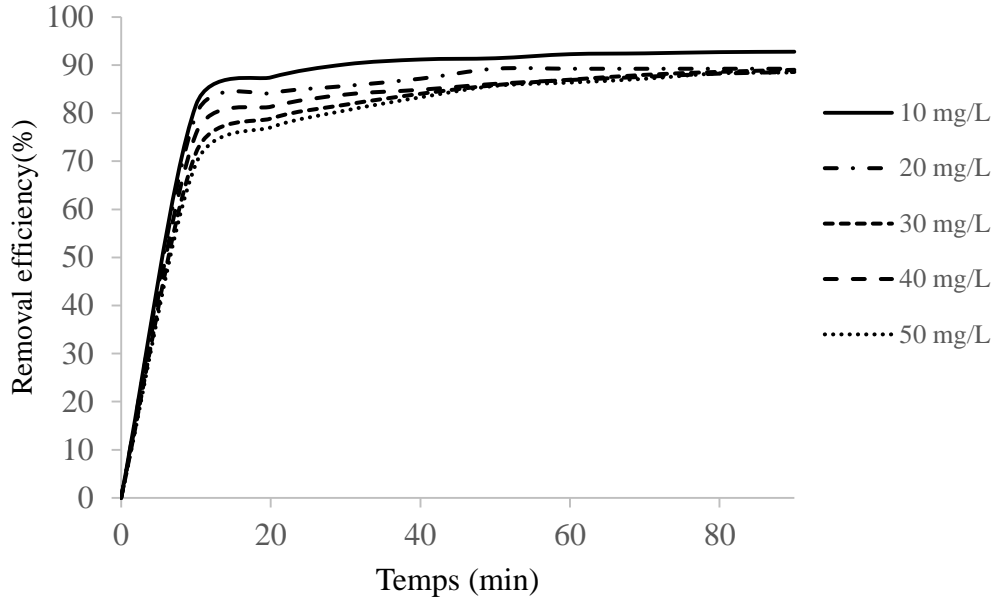
l'étude s'intéresse à l'effet de la concentration initiale du colorant BB41 et BY28 dans le système simple et binaire sur l'efficacité d'élimination, la concentration varie de 10 à 50 mg/L à température ambiante en utilisant le BBP comme adsorbant en faisant varier la concentration et le temps de contact, La **Figure 44** montre les résultats de cette étude.

Il est clair que le pourcentage de rétention augmente avec l'augmentation du temps de contact des deux colorants dans le système simple et le système binaire, En outre, le pourcentage d'adsorption diminue en augmentant la concentration initiale du colorant dans un

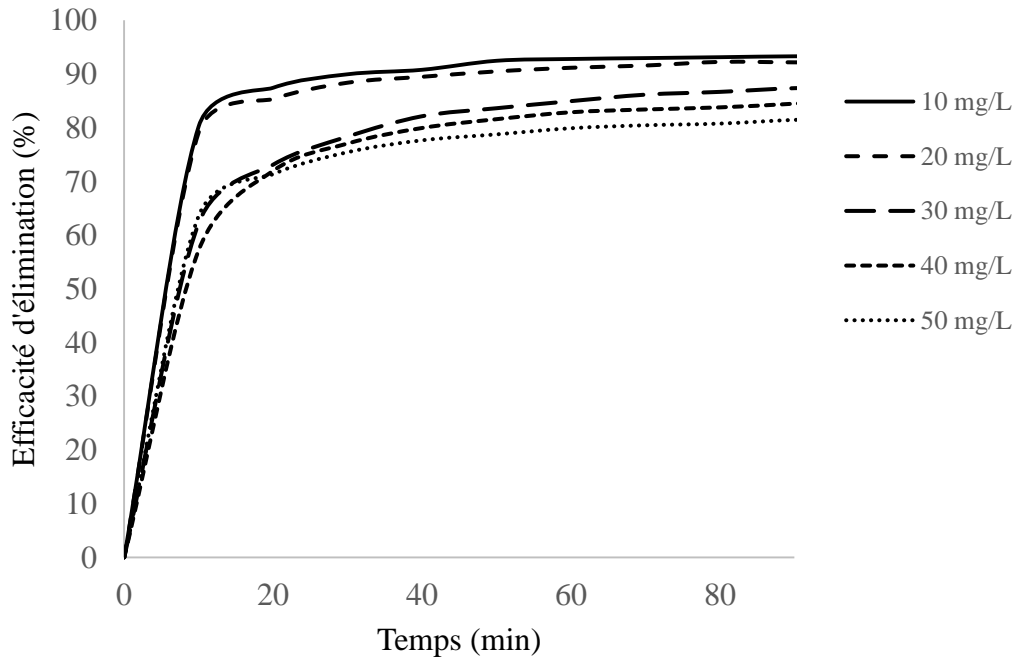
système simple et binaire, ce qui explique qu'à forte concentration, le nombre des sites actifs pour le colorant à adsorber sera inférieur au faible taux.

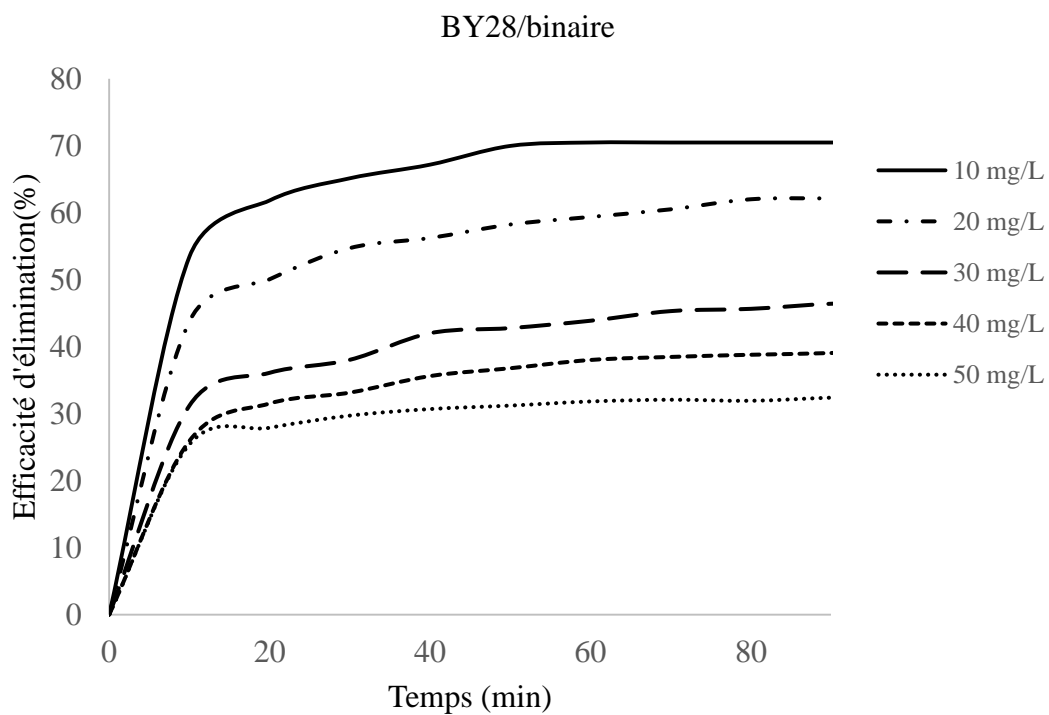
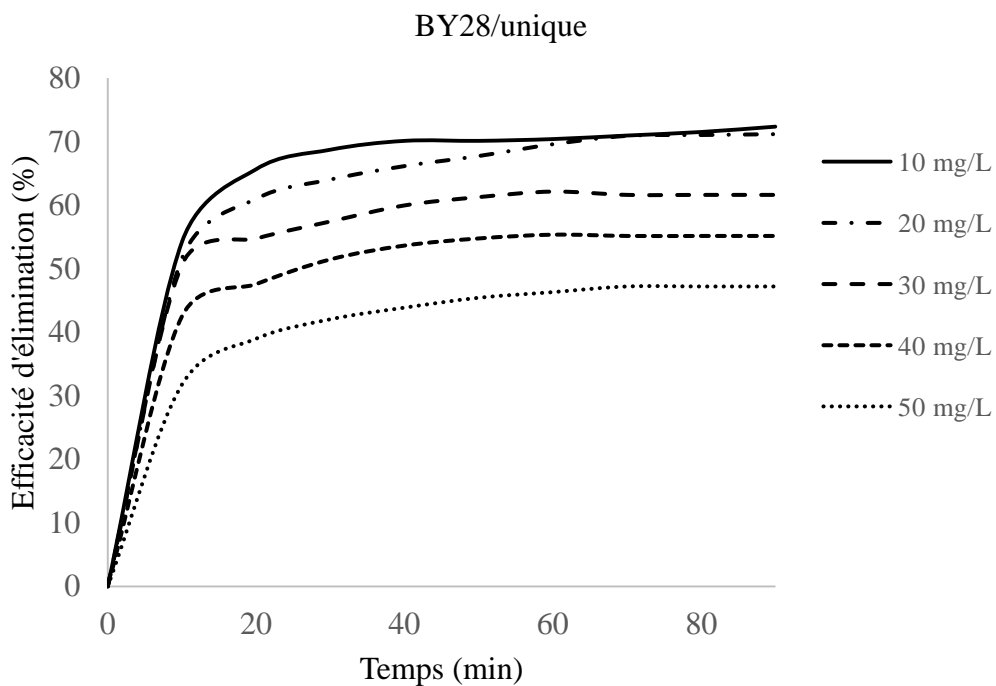
En comparant l'effet du temps de contact et la concentration initial sur l'efficacité d'élimination du BB41 et le BY28, on constate une diminution significative du pourcentage d'adsorption de BY28 par rapport à BB41 dans le système binaire, due à la compétitivité des deux colorants sur les sites actifs, ce qui favorise l'adsorption de BB41 comparé à BY28. À partir de ces résultats, l'efficacité d'élimination de ces deux colorants dans le système simple et binaire atteint la valeur maximale dans les 60 premières minutes et reste constant au-delà de ce temps [126].

BB41/simple



BB41/binaire



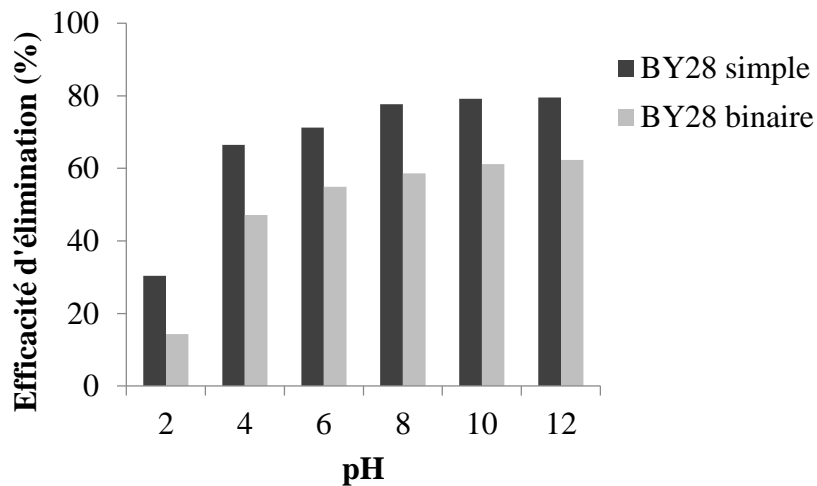
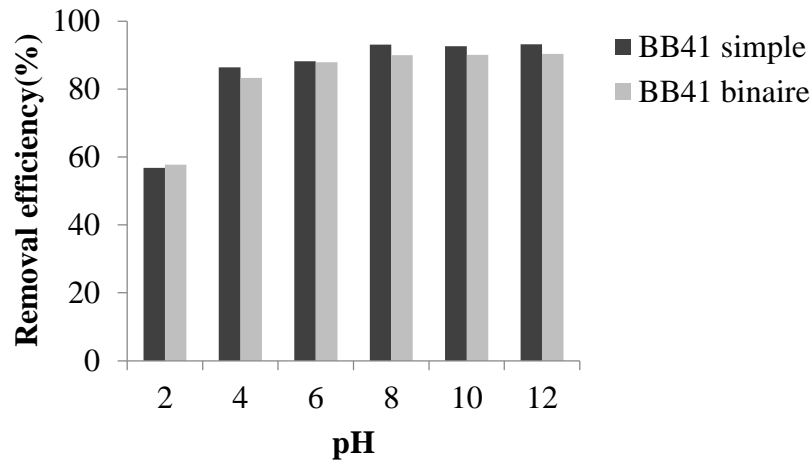


**Figure 44 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination de BB41 et BY28, dans le système simple (S) et binaire (B) sur BBP**



## 5) Effet du pH dans le système simple et binaire

L'effet du pH sur les deux colorants a été étudié en faisant varier le pH de 2 à 12 dans les systèmes simple et binaire utilisant l'adsorbant BBP. Le pH a été ajusté en ajoutant quelques gouttes de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L. Les résultats de la **Figure 45** montrent que l'efficacité d'élimination des BB41 et BY28 augmente en augmentant le pH de 2 à 6 et reste stable après cette valeur dans les deux systèmes, ce qui signifie qu'un pH de 7 sera la condition optimale. Puisque la valeur du  $pH_{ZPC}$  égale à 2,8 du BBP, en dessous de cette valeur de pH, l'efficacité d'élimination du colorant sera minimale en raison du nombre inférieur de charges négatives à la surface de l'adsorbant pour adsorber le colorant cationique. Et au-delà de la valeur précédente de  $pH_{ZPC}$ , l'efficacité d'élimination reste maximale et stable, avec un nombre important de charges négatives à la surface du BBP. La valeur maximale de l'efficacité d'élimination (%) pour BB41 dans le système simple et binaire est respectivement de 93,2 et 90,37 %, et la valeur maximale de l'efficacité d'élimination (%) pour BY28 dans le système simple et binaire est respectivement de 79,54 et 62,35 %. Il est clair que la valeur de l'efficacité d'élimination de BB41 n'est pas affectée par la transition du système simple au système binaire, ce qui n'est pas le cas pour BY28, en raison de l'adsorption compétitive entre BY28 et BB41, pour une surface chargée négativement, le BB41 montre une forte affinité pour être adsorbé plus que le BY28 [127].



**Figure 45 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination (%) des BB41 et BY28 dans les solutions simples et binaires (temps de contact : 60 min ; adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 ml ; concentrations T : 298 K ; BB41 et BY28 : 20 mg/L)**

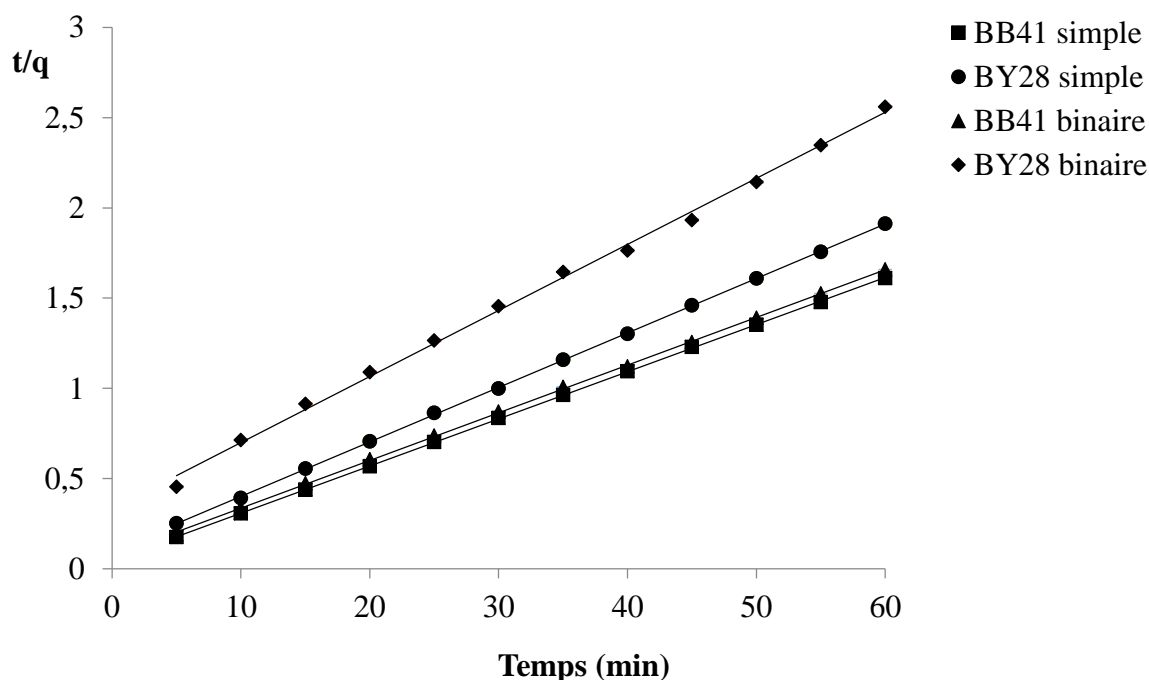
### 6) Etude cinétique

Tous les résultats obtenus à partir des expériences de cinétique dans le système simple et binaire ont été traités en utilisant des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

Log ( $q_e - q_t$ ) par rapport au temps (t) à différentes concentrations initiales du colorant a montré que le système d'adsorption du colorant ne suit pas le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. De plus, il est clair que les valeurs des coefficients de corrélation ne sont pas suffisamment élevées dans le système simple et binaire. En outre, les valeurs calculées de ( $q_e$ )

de l'équation sont totalement différentes de celles obtenues expérimentalement. Cela confirme que le système d'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-premier ordre.

Dans le cas du pseudo-second ordre, Pour un graphique linéaire de  $(t/q_t)$  en fonction de  $t$ , les différents états des colorants sont illustrés à la **Figure 46**. Les valeurs de  $(k_2)$ ,  $(q_e)$  et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont donnés dans le **Tableau 17**. Les valeurs de  $(q_e)$  calculées à partir du modèle sont très proches de celles sont obtenues expérimentalement, et les coefficients de corrélation pour les différents états du système sont également strictement supérieurs à 0,99. Cela confirme que le système peut être décrit par le modèle de pseudo-second ordre qui conduit à interpréter que ce modèle cinétique donne une idée claire du processus d'adsorption, qui peut très probablement être contrôlé par le processus de chimisorption [128].



**Figure 46 : Tracé d'équation du modèle de pseudo-second ordre pour les systèmes simples et binaires des colorants BB41 et BY28 (T : 298 K ; pH : 8 ; concentrations de BB41 et BY28 : 20 mg/L ; adsorbant BBP : 25 mg et V : 50 mL)**

Système	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1, 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2, 10^{-3}$ (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$
BB41 Simple	37,25	85,21	3,12	0,857	14,38	38,46	0,999
BB41 Binaire	36,18	85,21	3,52	0,976	9,26	38,46	0,999
BY28 Simple	31,37	87,51	3,59	0,929	9,09	33,33	0,999
BY28 Binaire	23,44	103,64	4,72	0,893	3,89	27,77	0,997

**Tableau 17 : paramètres cinétiques pour l'élimination par adsorption sur adsorbant BBP des colorants BB41 et BY28 en mode unique et en mélange (T = 298 K ; pH = 8 ; concentrations BB41 et BY28 : 20 mg/L ; adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 mL)**

### 7) Isotherme d'adsorption

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour bien décrire le système d'adsorption et pour obtenir des informations importantes sur ce système.

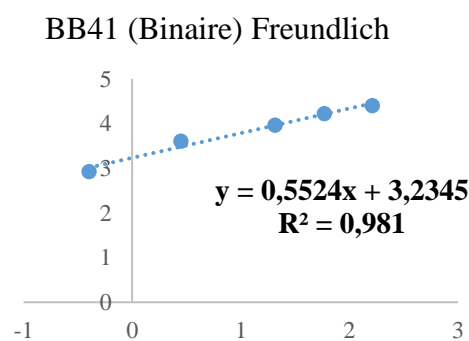
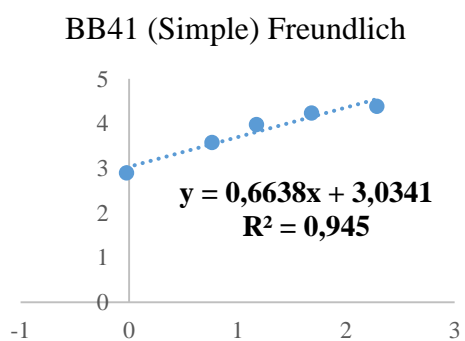
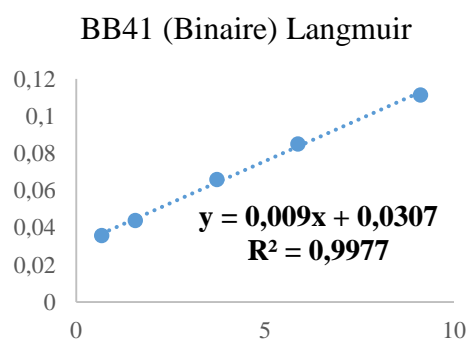
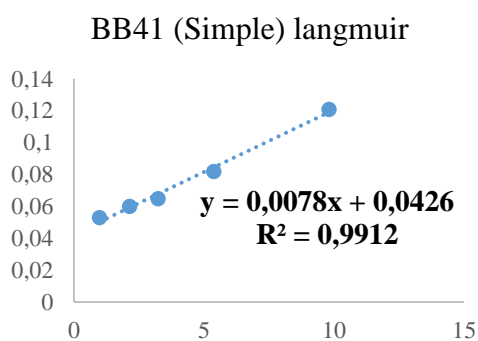
Toutes les données sont présentées dans le **Tableau 18**, En comparant les coefficients de régression de l'isotherme de Langmuir et Freundlich pour les deux colorants étudiés dans les systèmes simple et binaire. La conclusion de la démonstration prouve que l'isotherme de Langmuir était l'isotherme le plus approprié pour décrire les données d'équilibre et avec une adsorption en monocouche.

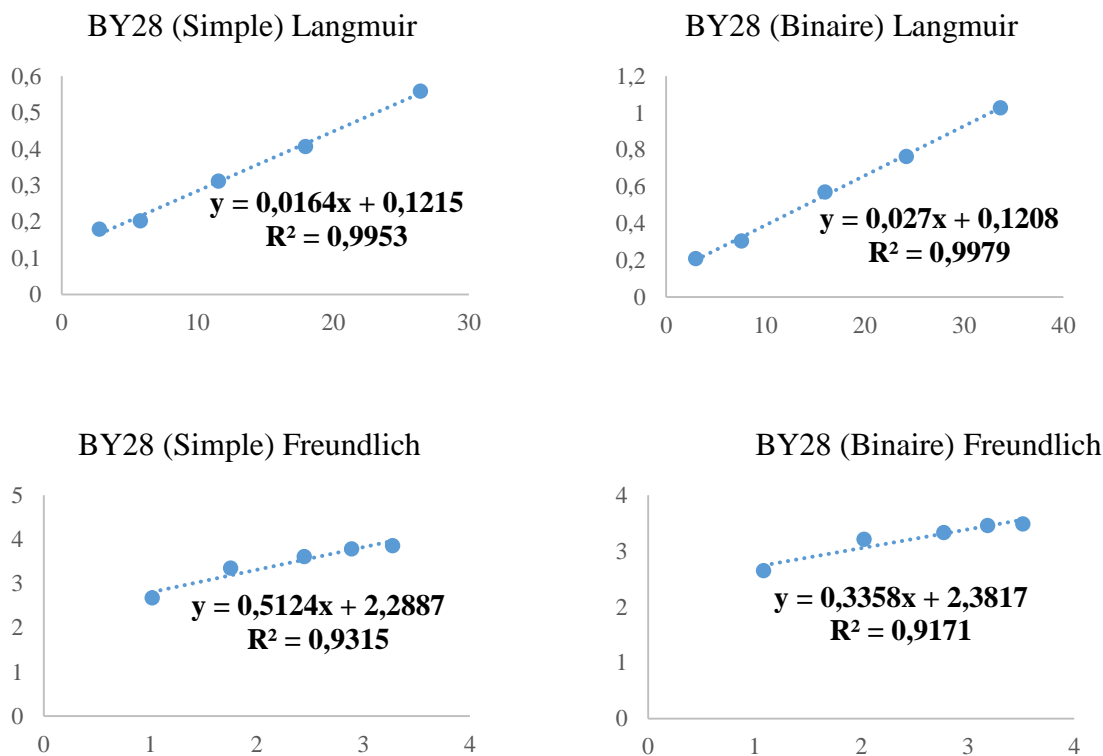
Les valeurs des paramètres ( $K_f$ ), (n) et les coefficients de régression des différents états du système sont présentés dans le **Tableau 18**, Les courbes des isothermes sont représentées sur la **Figure 47**, avec les équations et le coefficient de régression.

Une comparaison des valeurs des coefficients de régressions des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les colorants dans les systèmes simple et binaire montre que l'isotherme de Langmuir est l'isotherme qui décrit bien les données d'équilibre et montre que l'adsorption s'effectue en monocouche avec un coefficient de régression supérieure à 0,99 et la valeur de ( $R_L$ ) montre que l'adsorption est favorable [129].

Système	Langmuir			Freundlich			
	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
BB41 simple	128,2	0,134	0,4	0,991	1,51	20,78	0,945
BB41 binaire	111,11	0,293	0,2	0,997	1,81	25,4	0,981
BY28 simple	90,9	0,108	0,4	0,998	1,95	9,86	0,931
BY28 binaire	37,04	0,223	0,3	0,997	2,98	10,82	0,917

**Tableau 18 : Paramètres des isothermes des équations de Langmuir et de Freundlich pour les colorants BB41 et BY28 en système simple et binaire (adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 ml ; pH : 8 ; Plage de concentrations de BB41 et BY28 dans le système simple et binaire [10- 50 mg/L])**





**Figure 47 : La courbe isotherme de Langmuir ( $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ ) et Freundlich ( $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ ) de BB41 et BY28**

## 8) Explication d'adsorption en utilisant les informations DFT

### 8.1) Réactivité moléculaire globale

Les énergies totales et  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  des orbitales moléculaires et frontières des deux colorants sont indiquées dans le **Tableau 19**.

L'étude montre que HOMO ne concerne que le groupe sulfate pour les deux molécules BY28 et BB41, D'autre part, le LUMO est réparti sur les noyaux benzéniques, les atomes d'azote et le soufre pour la molécule de BB41. De plus, pour le BY28, le LUMO est réparti sur les noyaux benzéniques et les atomes d'azote, ce qui nous amène à interpréter que les deux colorants ont une grande capacité d'attraction des électrons, donc les deux colorants sont cationiques, La **Figure 48** montre l'HOMO et le LUMO des deux molécules.

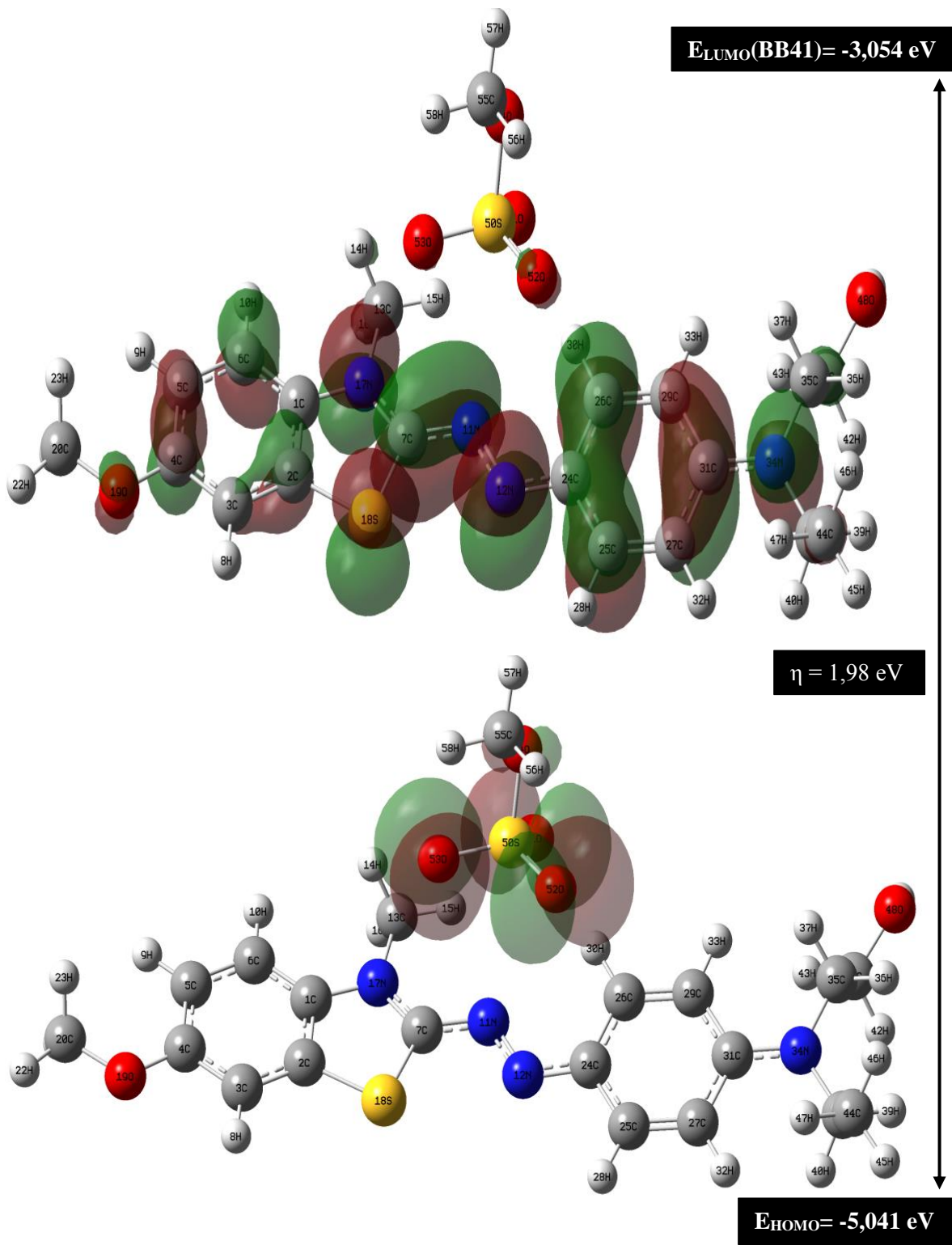
Un des paramètres qui décrivent la réactivité des molécules est la dureté absolue, Les résultats des paramètres étudiés sont résumés au **Tableau 19**.

On peut dire qu'une molécule dure a un grand vide énergétique mais une molécule molle a un petit écart énergétique. En général, les molécules molles sont plus réactives que les molécules dures. La différence entre HOMO et LUMO est un facteur important dont il faut

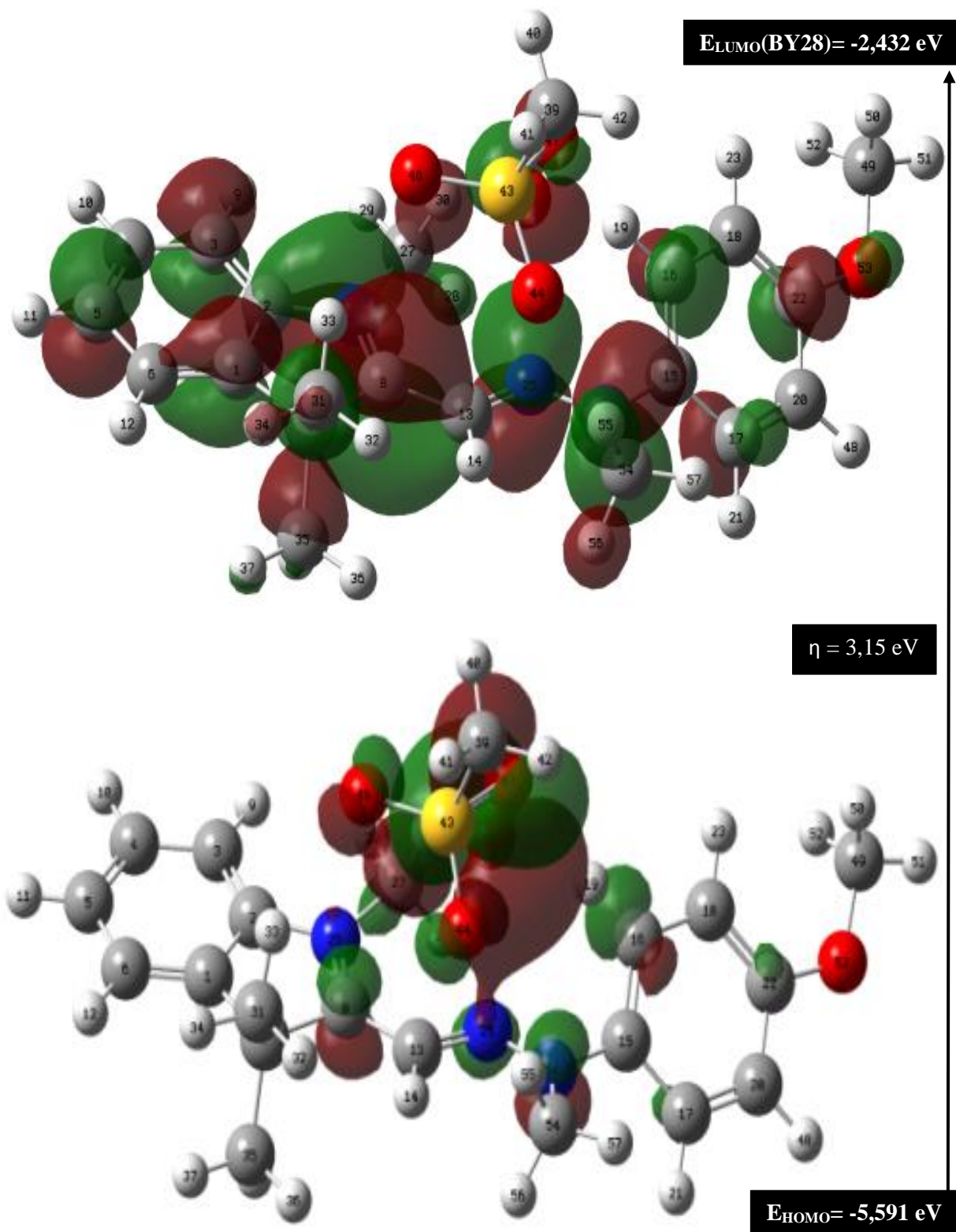
tenir compte. Cependant, dans ce cas, le colorant BB41 a une faible valeur de la différence d'énergie entre HOMO et LUMO ( $\eta = 1,986$  eV) par rapport au colorant BY28 qui a un écart de ( $\eta = 3,158$  eV), ce qui signifie que la molécule de BB41 est plus réactive que BY28, cette interprétation est la même pour le paramètre de douceur qui montre que la molécule de BB41 est plus douce que celle de BY28 ( $S = 0,503$  pour BB41 et  $0,316$  pour BY28). Le moment du dipôle donne une idée de la polarité de la molécule entière. Le moment dipolaire élevé se reflète dans une grande polarité moléculaire qui conduit probablement à une forte réactivité chimique. Selon les valeurs du moment dipolaire du **Tableau 19**, la molécule de BB41 a le moment dipolaire le plus élevé ( $9,194$  D) et la valeur de l'électrophilicité de ce dernier est supérieure à celle de BY28. Par conséquent, la molécule de BB41 est plus électrophile que celle de BY28, puis BB41 sera adsorbée en premier, ce qui confirme les résultats expérimentaux [130].

Colorant	$E_T$ (u,a)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\mu$ (Debye)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV)	$\omega$ (eV)	$N$ (eV)
BB41	-2244,41	-5,041	-3,054	9,194	-4,047	1,986	0,503	4,123	4,079
BY28	-1754,98	-5,591	-2,432	7,573	-4,011	3,158	0,316	2,547	3,526

**Tableau 19 : Descripteurs chimiques quantiques des colorants BB41 et BY28 calculés à B3LYP / 6-31G (d, p).**







**Figure 48 : HOMO orbitale moléculaire la plus occupée et densité de LUMO orbitale moléculaire la plus basse inoccupée de BB41 et BY28 par DFT au niveau de B3LYP / 6-31G (d, p)**

## 8.2) Réactivité moléculaire locale

Les fonctions Parr calculées  $P_k^+$  et  $P_k^-$ , ainsi que l'électrophilie locale et la nucléophilie de BB41 et BY28 représentées dans le **Tableau 20** montrent une bonne concordance avec les résultats de LUMO et HOMO.

Colorant	N°	Atome	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
BB 41	1	C	-0,026385	0,04828	-0,10881174	0,1969486
	2	C	0,011537	0,024982	0,04757859	0,10190907
	4	C	0,028859	0,047434	0,11901452	0,19349752
	5	C	-0,01217	0,029603	-0,05018908	0,12075952
	6	C	0,050608	0,007518	0,20870739	0,03066818
	7	C	<b>0,193976</b>	-0,055437	<b>0,79995702</b>	-0,22614415
	12	N	<b>0,415607</b>	-0,097703	<b>1,71396327</b>	-0,39855985
	17	N	0,078185	0,061951	0,32243494	0,25271671
	18	S	0,031401	0,00645	0,12949772	0,02631149
	19	O	0,002997	0,036325	0,01235963	0,14818057
	25	C	<b>0,170373</b>	-0,065386	<b>0,70261825</b>	-0,26672911
	26	C	0,169355	-0,074701	0,69842002	-0,30472779
	31	C	0,169408	-0,018418	0,69863859	-0,07513255
	41	C	0,003557	0,014879	0,01466907	0,0606959
	44	C	0,003545	0,014718	0,01461958	0,06003914
	51	O	-	<b>0,11193</b>	-	<b>0,45659605</b>
	52	O	0,001067	<b>0,138694</b>	0,00440031	<b>0,56577443</b>
53	O	-	<b>0,134682</b>	0,00257338	<b>0,54940828</b>	

Colorant	N°	Atome	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
BY 28	1	C	0,040255	0,002102	0,096169195	0,010011826
	2	C	0,001989	0,00257	0,00475172	0,01224091
	3	C	0,044448	0,000065	0,10618627	0,0003096
	5	C	0,067309	0,003811	0,1608012	0,01815179
	<b>8</b>	<b>C</b>	<b>0,432031</b>	-0,020747	<b>1,03212206</b>	-
	13	C	-0,180642	0,006897	-	0,03285041
	15	C	-0,016919	0,02633	-	0,12540979
	16	C	0,024376	0,021384	0,05823426	0,10185199
	17	C	0,032038	0,010451	0,07653878	0,04977811
	22	C	0,028861	0,036225	0,06894893	0,17253968
	24	N	0,115994	0,095595	0,27710967	0,45531899
	<b>25</b>	<b>N</b>	<b>0,381067</b>	-0,01586	<b>0,91036906</b>	-
	<b>39</b>	<b>O</b>	0,016115	<b>0,642933</b>	0,03849874	<b>3,06228988</b>
	41	O	0,001227	0,121074	0,0029313	0,57667546
	47	O	0,002961	0,031288	0,00707383	0,14902474
53	O	0,000511	0,016645	0,00122078	0,07928014	

**Tableau 20 : Prédiction théorique des sites réactifs à l'aide de la fonction de Parr pour les colorants BB41 et BY28.**

Pour le BB41, l'azote et le noyau benzénique ont la plus haute valeur de  $\omega_k$  (1,71 et 0,79 respectivement), ce qui signifie que se sont probablement les sites préférés pour les attaques nucléophiles.

Pour le BY28, l'azote et le (C8) ont les valeurs les plus élevées de  $\omega_k$  (0,91 et 1,03 respectivement). Les résultats indiquent que le colorant BB41 possède des sites plus forts et fortement électrophiliques que le BY28. Ce qui confirme les résultats de l'HOMO et LUMO et les résultats expérimentaux, BB41 est adsorbé en premier et favorisé plus que BY28 [131].

## 9) Conclusion

Dans ce travail, BBP est utilisé comme adsorbant de colorants cationiques, Basic Blue 41 et Basic yellow 28 dans un seul système et dans un système binaire, L'étude expérimentale de l'adsorption de BB41 et BY28 a observé que le pourcentage d'élimination de colorant augmentait en augmentant la masse d'adsorbant et le temps d'adsorption dans un seul système et en passant du pH acide au pH basique, mais le changement de température n'a pas une grande influence sur l'efficacité d'élimination. La même étude dans le système binaire montre que le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente en augmentant le pH et le temps de contact et se stabilise à 60 minutes avec une diminution du pourcentage final du BY28 par

rapport au système simple, ce qui implique que le BB41 absorbe rapidement plus que le BY28. Dans les deux systèmes simple et binaire, l'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, et l'isotherme de Langmuir explique bien le processus d'adsorption, qui suppose une couverture monocouche d'adsorbat sur une surface adsorbante homogène.

L'étude théorique a confirmé les résultats expérimentaux par l'étude de la réactivité globale et locale, avec un degré élevé d'acceptation des électrons BB41 supérieur à BY28, donc une forte adsorption de BB41 à la surface de l'adsorbant qui implique une diminution du pourcentage d'élimination du BY28 dans le système binaire.

## II) Etude expérimentale et théorique pour l'élimination compétitive de trois colorants cationiques sur BBP

L'efficacité d'élimination de trois colorants cationiques a été étudiée séparément, et dans le système ternaire compétitif, c'est le cas du BB41, SAF et le BY28, en utilisant l'écorce en poudre du BBP.

Quelques paramètres ont été étudiés dans le processus d'adsorption, tels que l'effet du pH, la concentration de chaque colorant et la quantité d'adsorbant, en systèmes simple et ternaire, afin de voir le changement de l'efficacité d'élimination des colorants dans différents systèmes, et la possibilité d'éliminer différents colorants en une fois. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) comme méthode théorique utilisée pour étudier la réactivité des molécules organiques, dans ce cas la DFT sera utilisée pour juger le comportement des colorants dans le processus compétitif d'adsorption, et pour confirmer les résultats expérimentaux en utilisant certains indices de réactivité.

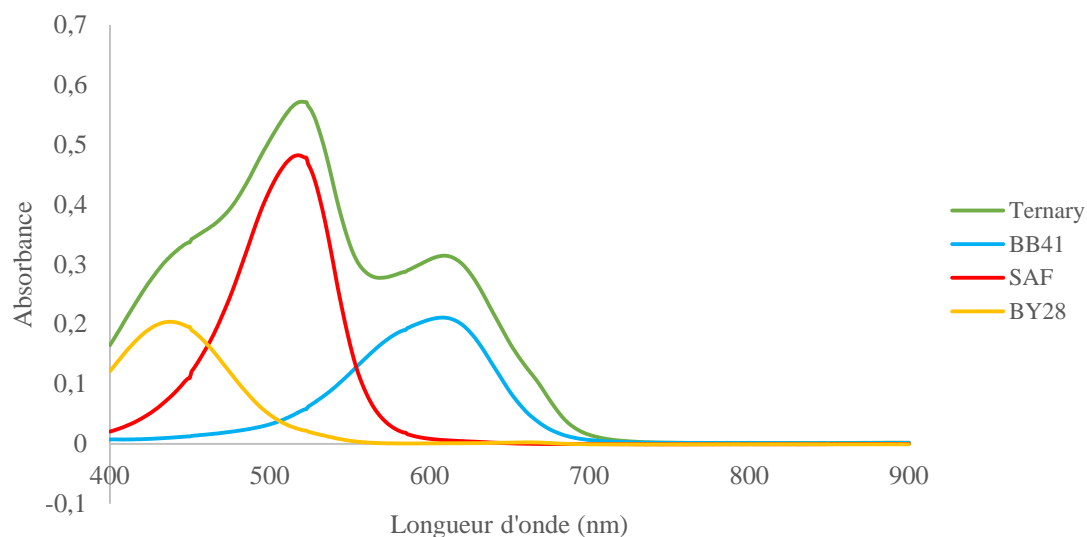
### 1) Spectre d'absorbance et spectrophotométrie dérivée

Un balayage spectral du mélange de colorants et de solutions uniques dans le domaine visible par le spectrophotomètre UV-6300PC à double faisceau montre un chevauchement entre les spectres des trois colorants (**Figure 49a**).

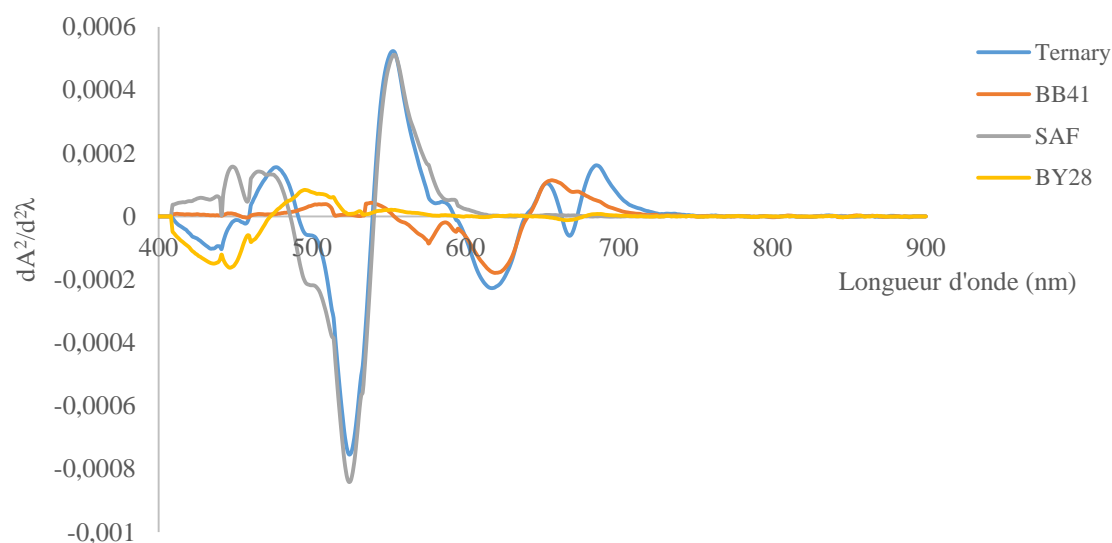
Lors de l'analyse simultanée du mélange ternaire de BB41, SAF et BY28, une solution unique de 5 mg/L a été préparée pour chaque colorant et les spectres simples ont été enregistrés. La **Figure 49a** montre un chevauchement important des spectres dans le mélange ternaire, ce qui entraînera une erreur réelle dans la détermination de la concentration du colorant dans le mélange aux longueurs d'onde correspondantes dans l'absorbance maximale de solutions individuelles pour la longueur d'onde correspondante de teintures BB41, SAF et BY28. 606 nm, 518 nm et 438 nm respectivement.

Ces problèmes seront simplement résolus à l'aide de la spectrométrie dérivée en utilisant The Unscrambler X (version 10) comme logiciel d'analyse de données multivariées. Les spectres d'absorption de dérivés du premier ordre ne sont pas utiles pour l'analyse des différents spectres, ce qui conduit à utiliser les spectres d'absorption de dérivées secondes de BB41, Safranin et BY28 en mélange et spectres simples. Les spectres de seconde dérivée révèlent que BB41 peut être mesuré à 621 nm (dérivée de second ordre) en présence de SAF et de BY28 avec un spectre d'absorbance dérivé allant à zéro dans cette longueur d'onde, comme indiqué à la **Figure 49b**, également dans le cas du colorant SAF le spectre de la deuxième dérivée montre

qu'il peut être mesuré à 528 nm en présence de BB41 et de BY28 à absorbance nulle. Et enfin, les spectres de la dérivée seconde révèlent que BY28 peut être mesuré à 441 nm à une absorbance nulle de BB41 et SAF, ce qui montre que la longueur d'onde maximale a été déplacée vers la droite, ce qui peut être dû au déplacement bathochrome.



(a)

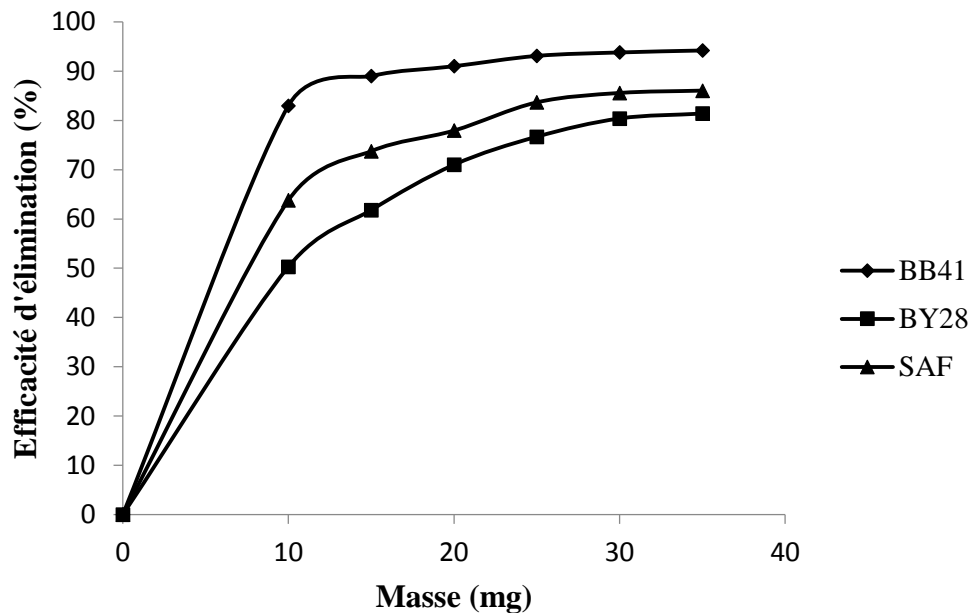


(b)

**Figure 49 : (a) spectres d'absorption de BB41, SAF et BY28 ; et leur spectre de mélange et (b) les spectres dérivés de BB41, SAF et BY28 et leur spectre de mélange**

## 2) Effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination - Système unique

L'effet de la dose d'adsorbant (BBP) a été étudié dans des systèmes uniques pour les trois colorants, BB41, Safranine et BY28, en utilisant différentes doses d'adsorbant de 10 à 35 mg, avec une concentration initiale de 20 mg/L pour chaque colorant, dans environ 60 minutes d'agitation du mélange entre colorant et adsorbant, l'absorption a été mesurée pour calculer le rendement d'élimination et les résultats sont présentés dans la **Figure 50**. Comme il a montré que l'efficacité d'élimination augmente simultanément en augmentant la dose d'adsorbant, cela fait plus de sites et plus d'espace pour que le colorant soit adsorbé sur la surface de l'adsorbant. L'efficacité d'élimination des trois colorants se stabilise après la valeur de 25 mg pour la masse d'adsorbant.

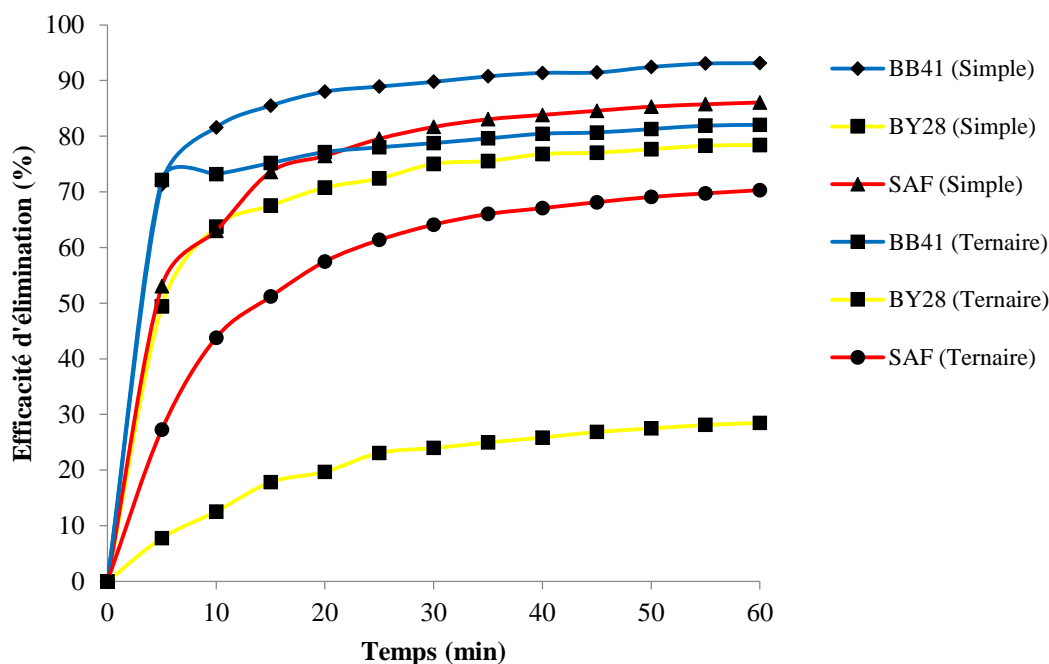


**Figure 50 : Effet de la dose d'adsorbant BBP sur l'efficacité d'élimination des BB41, SAF et BY28 dans un seul système (concentrations BB41, SAF et BY28) : 20 mg/L ; pH : 8 ; T : 298 K et temps de contact : 60 min)**

## 3) Adsorption compétitive de BB41, Safranine et BY28 sur BBP

La compétition entre les trois colorants, BB41, SAF et BY28 a été étudiée en mélangeant ces colorants dans un volume connu pour obtenir une solution de 50 mL avec une concentration de 20 mg/L pour chaque colorant, et en ajoutant 25 mg/L de l'adsorbant, avec 60 minutes de contact. La **Figure 51** montre que, l'efficacité d'élimination de chacun des colorants étudiés dans les systèmes ternaire et simple, avec une comparaison entre ces deux états. L'efficacité d'élimination de BB41 reste plus élevée avec une légère diminution du pourcentage

d'élimination du système simple au système ternaire (93,12 % à 82,04 %). Le SAFRANINE diminue de 15,75% de son efficacité d'élimination du système simple au ternaire mais pour BY28, la diminution est importante pour l'efficacité d'élimination avec une différence de 49,93 % du système unique au ternaire. Ce qui conduit à proposer que la molécule de BB41 et SAF sont plus électrophiles que BY28, pour rappeler que les colorants étudiés sont cationiques. Ceci peut être prouvé par une étude quantique théorique postérieure.



**Figure 51 : Concurrence d'adsorption de BB41, SAF et BY28 sur des sites adsorbants BBP (temps de contact : 60 min ; pH : 8 ; T : 298 K ; concentrations BB41, SAF et BY28 : 20 mg/L ; V : 50 mL et dose BBP : 25 mg)**

#### 4) Effet du pH dans les systèmes simple et ternaire

Dans cette partie de l'étude, l'effet du pH sur l'élimination des colorants dans les systèmes simples et ternaires a été étudié pour BB41, SAF et BY28, dans une plage de 2 à 12. Les résultats relatifs ont été présentés à la **Figure 52** séparément pour chaque colorant dans les deux états. Les résultats montrent que le pH a un effet sur l'efficacité d'élimination des colorants étudiés dans un seul système, des solutions acides aux solutions basiques. Dans les trois systèmes individuels, l'efficacité d'élimination augmente de 2 à 6 et reste stable après la valeur de 6, ce qui prouve que la surface adsorbant est chargée négativement à un pH supérieur à 6 et positivement chargée à un pH inférieur à 6, ce qui confirme la chute de la valeur de rétention des colorants cationiques en dessous de ce pH. En parallèle, le système ternaire de BB41, SAF

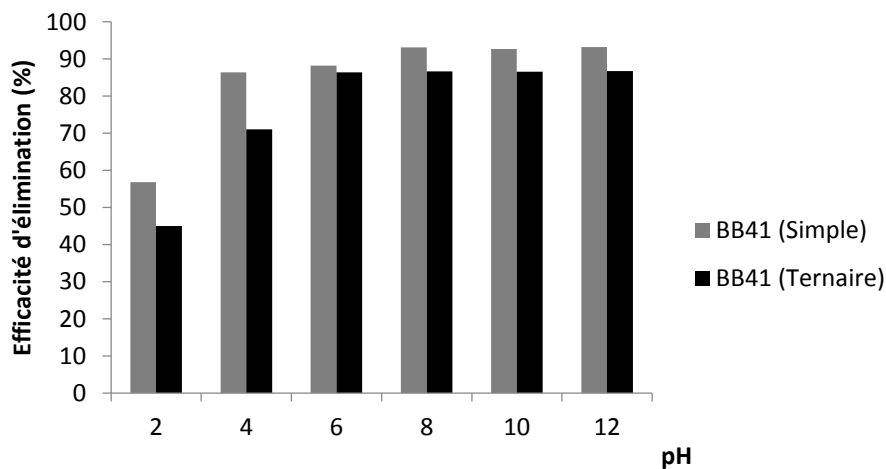


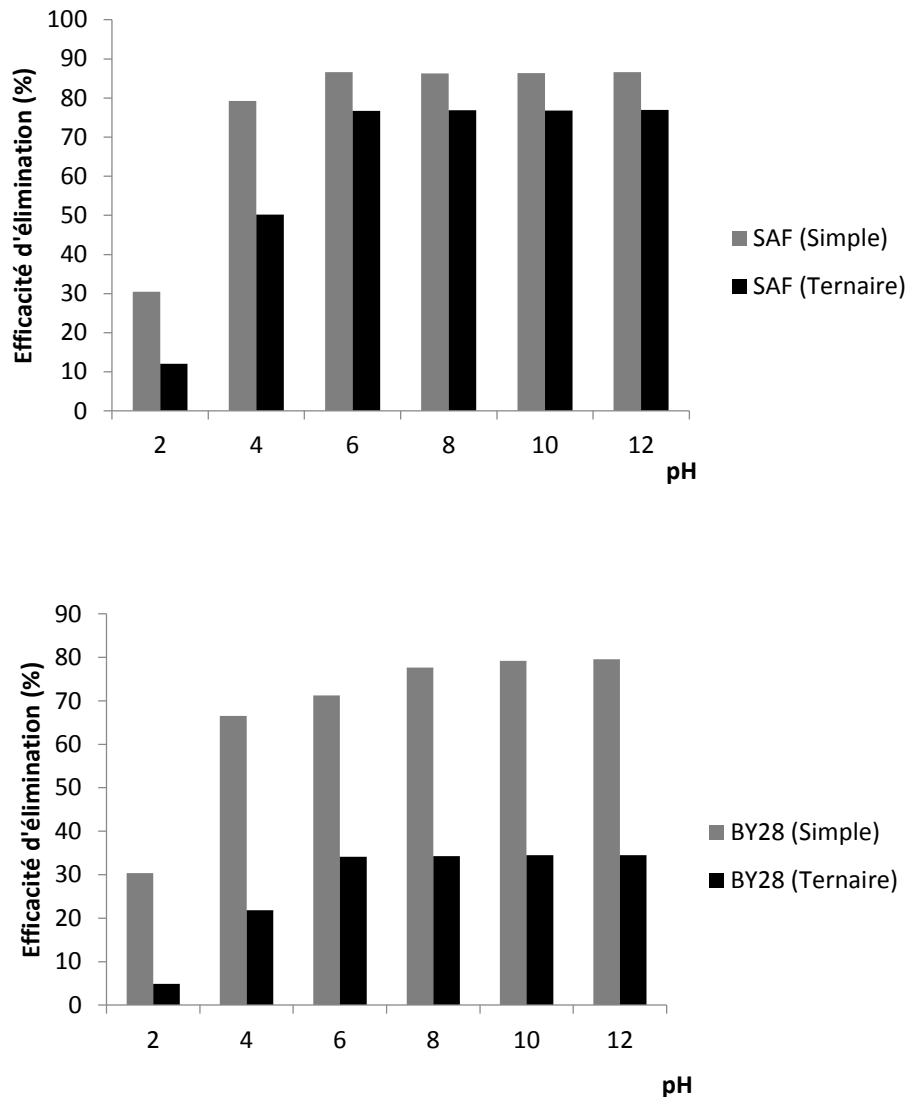
et BY28 montre une légère diminution de l'efficacité d'élimination du système simple au système ternaire pour BB41, avec une augmentation de 44,99 % à 86,70 % lorsque le pH passe de 2 à 12 en solution ternaire.

La même chose dans le cas du SAF, la diminution n'est pas importante lorsque le pH varie de 6 à 12, mais en dessous de 6 il y a une diminution importante du système simple au système ternaire, avec une variation de 12,08 % à 76,93 % lorsque le pH varie de 2 à 12.

Le BY28 montre également une forte diminution de l'efficacité d'élimination d'une solution simple à une solution ternaire lorsque le pH varie de 2 à 12, avec une augmentation de 4,89 % à 34,5 % dans la plage du pH dans le système ternaire. L'étude des solutions simples et ternaire à valeur élevée du pH montre clairement que la surface adsorbant se charge négativement lorsque la charge positive en solution diminue.

L'importante diminution de l'efficacité d'élimination peut être liée à la compétition des colorants cationiques sur les sites actifs en solution basique qui donne un petit nombre de sites actifs pour que le BY28 s'adsorbe.





**Figure 52 : Effet du pH sur l'efficacité d'élimination (%) des colorants BB41, SAF et BY28 dans des solutions simples et ternaires (temps de contact : 60 min ; adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 mL ; T : 298 K ; concentrations BB41, SAF et BY28 : 20 mg/L)**

### 5) Étude cinétique

Dans ce cas la compétition entre BB41, SAF et BY28 a été étudiée en solutions simples et en solutions de mélange, Le pseudo modèle de premier ordre est utilisé pour adapter les résultats expérimentaux déjà obtenus.

En outre, une courbe linéaire du  $t$  en fonction de  $\log(q_e - q_t)$  est tracée pour calculer la valeur de  $k_1$  et  $q_e$  à partir de la pente et de l'intersection. Le **Tableau 21** présente les résultats du tracé du pseudo modèle de premier ordre. La valeur calculée de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) montre une grande différence par rapport à la capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{e,exp}$ ), aussi la

valeur de  $R^2$  n'est pas assez élevée dans les différents systèmes simples et mélanges . Ce qui conduit à l'échec du pseudo modèle du premier ordre pour expliquer l'adsorption des colorants dans le système simple et ternaire sur BBP.

Un autre modèle peut expliquer le processus d'adsorption est le modèle de pseudo deuxième ordre si le modèle de pseudo premier ordre n'explique pas le processus d'adsorption.

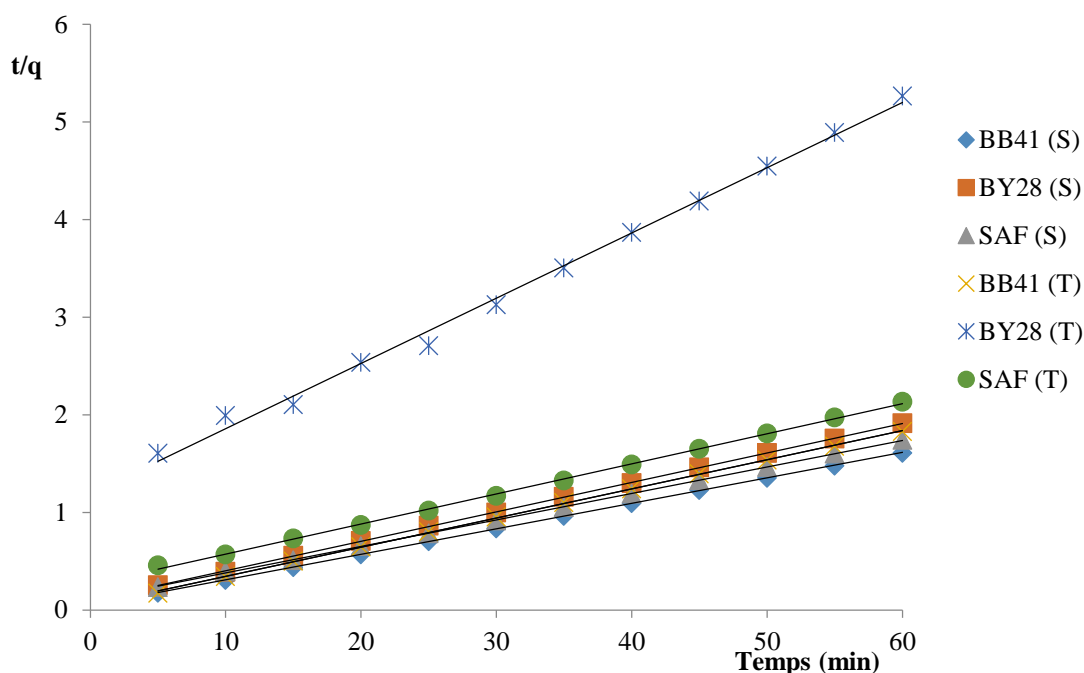
Le tracé et l'interception du tracé obtenu donnent la possibilité de calculer la valeur de ( $q_e$ ) et  $k_2$  **Figure 53**, les résultats relatifs du pseudo second ordre sont représentés dans le **Tableau 21**. Les valeurs de capacité d'adsorption ( $q_{e,cal}$ ) et ( $q_{e,exp}$ ) sont très proches aux différents systèmes de solutions simple et mélange. Il ressort clairement des résultats que la capacité d'adsorption diminue pour chaque colorant des solutions simple aux solutions mélange. L'adsorption des colorants s'explique très bien par le pseudo modèle du second ordre avec une valeur du coefficient de corrélation  $R^2 > 0,99$ . Ceci conduit à conclure que le processus d'adsorption est une chimisorption.

Dans le cas de réactions avec cinétique de chimisorption, le modèle d'Elovich est appelé pour son application principale dans ce type d'adsorption.

Une trace linéaire de  $qt$  en fonction de  $\ln(t)$  donne une pente de  $1/\beta$  aussi une intersection de  $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ , Comme le montre le **Tableau 21**, le paramètre  $\alpha$  diminue pour chaque colorant du système unique au mélange ternaire. La même chose pour l'autre paramètre  $\beta$  il diminue aussi du système simple au système de mélange dans les colorants étudiés [132].

	pseudo-first-order				pseudo-second-order			elovich		
	$q_{exp}$	k1	$q_{cal}$	$R^2$	k2	$q_{e,cal}$	$R^2$	$\beta$	$\alpha$	$R^2$
BB41 (S)	37,25	85,21	3,12	0,85	14,38	38,46	0,99	0,313	7416,28	0,93
SAF (S)	34,42	85,21	3,79	0,98	6,81	37,04	0,99	0,188	70,28	0,95
BY28 (S)	31,37	87,51	3,59	0,92	9,09	33,33	0,99	0,231	125,34	0,94
BB41 (T)	36,18	69,09	2,47	0,88	18,69	34,48	0,99	0,248	631,8	0,98
SAF (T)	28,12	78,3	4,11	0,98	3,39	33,33	0,99	0,147	8,6	0,96
BY28 (T)	23,44	71,39	3,13	0,96	3,66	15,15	0,99	0,184	7,9	0,98

**Tableau 21 : Paramètres cinétiques pour l'élimination par adsorption sur les adsorbants BBP des colorants BB41, SAF et BY28 et en mélange (T = 298 K ; pH = 8 ; concentrations en BB41, SAF et BY28 : 20 mg / L ; adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 ml)**



**Figure 53 : Tracé de l'équation du modèle pseudo-second ordre pour les systèmes simple et ternaire des colorants BB41, SAF et BY28 (T : 298 K ; pH : 8 ; concentrations en BB41, SAF et BY28 : 20 mg/L ; adsorbant BBP : 25 mg et V : 50 ml)**

### 6) Isothermes d'adsorption

Le **Tableau 6** regroupe les valeurs de ces paramètres et le coefficient de régression ( $R^2$ ). En comparant les coefficients de régression isotherme de Freundlich et de Langmuir pour BB41, SAF et BY28 dans des systèmes simples et ternaires, l'isotherme de Langmuir a été choisie comme étant l'isotherme le plus approprié pour décrire les données d'équilibre qui confirment l'adsorption monocouche, avec un coefficient de régression supérieur à 0,99, la valeur du ( $R_L$ ) montre aussi que l'adsorption est favorable par nature avec ( $0 < R_L < 1$ ).

Les valeurs des paramètres ( $K_f$ ), n et les coefficients de régression des différents états du système sont présentés dans le **Tableau 22**, avec ( $n > 1$ ) ce qui prouve que l'adsorption dans différents états est favorable [133].

Système	Langmuir			Freundlich		
	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
BB41 (S)	90,91	0,733	0,991	1,88	31,94	0,921
SAF (S)	111,11	0,163	0,998	1,65	17,32	0,979
BY28 (S)	90,9	0,108	0,998	1,55	10,72	0,988
BB41 (T)	76,92	0,383	0,992	2,01	19,08	0,951
SAF (T)	71,42	0,117	0,994	1,69	10,04	0,945
BY28 (T)	10,63	2,54	0,994	5,84	6,51	0,959

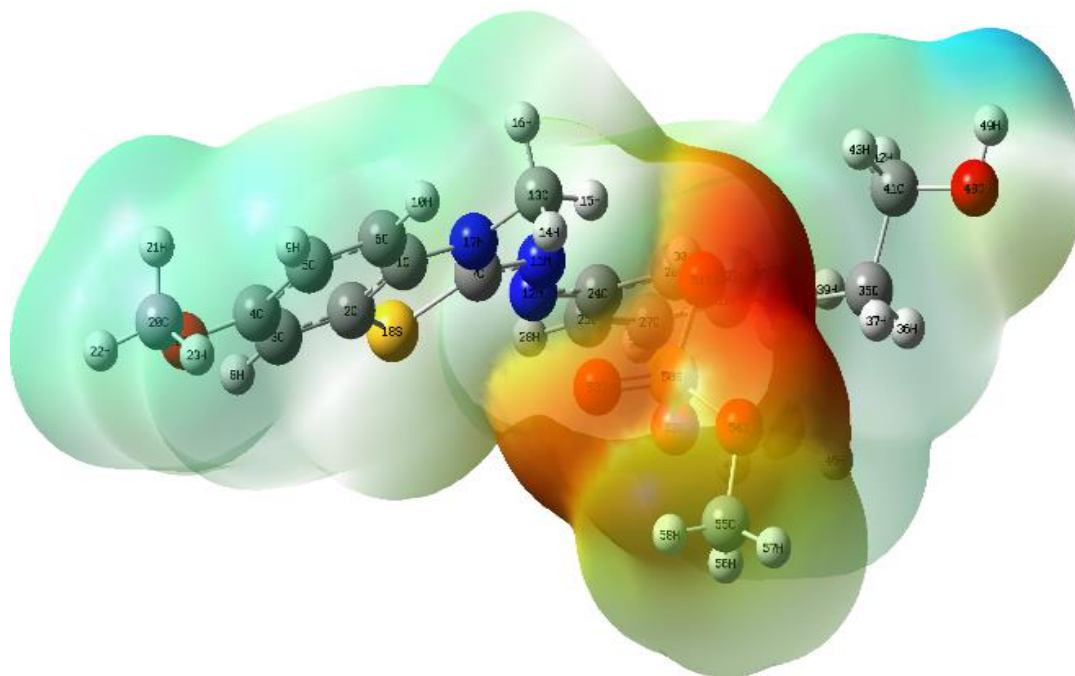
**Tableau 22 : Paramètres des isothermes des équations de Langmuir et de Freundlich pour BB41, SAF et BY28 dans le système simple et ternaire (adsorbant BBP : 25 mg ; V : 50 mL ; pH : 8 ; plage de concentrations de BB41, SAF et BY28 : [10-50 mg])**

## 7) Explication théorique de l'adsorption ternaire par les études DFT

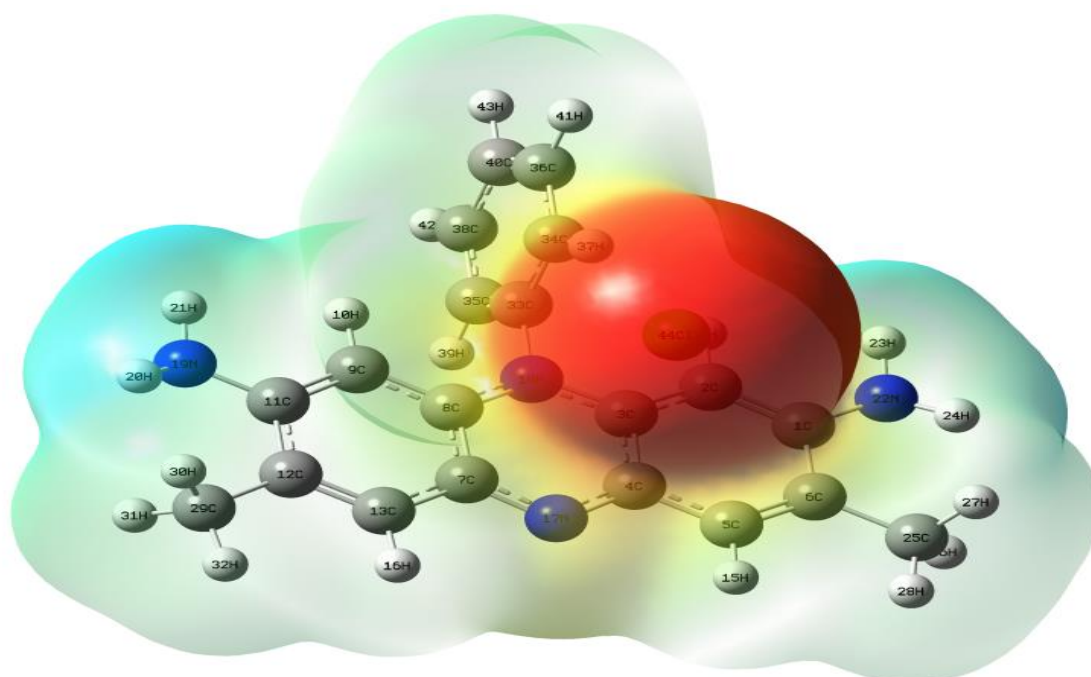
### 7.1) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire est considéré comme un descripteur très utile de la densité électronique et utilisé pour déterminer les régions responsables des réactions électrophiles et nucléophiles. Afin de prédire les sites réactifs pour l'attaque électrophiles et nucléophiles des colorants étudiés, le potentiel électrostatique de la molécule (MEP) a été calculé en utilisant des géométries optimisées des colorants à B3LYP. Les valeurs générées du potentiel électrostatique à la surface de la molécule de colorant sont représentées par des couleurs différentes afin de reconnaître la différence de charges **Figure 54**. Où les régions d'électronégativité et de positivité sont représentées respectivement par la couleur rouge et bleue. Cependant, les régions à potentiel nul sont représentées par la couleur verte, Le bleu représente la région la plus électropositive pauvre en électrons, tandis que le rouge représente la région la plus électronégative riche en électrons.

(a)



(b)



(c)

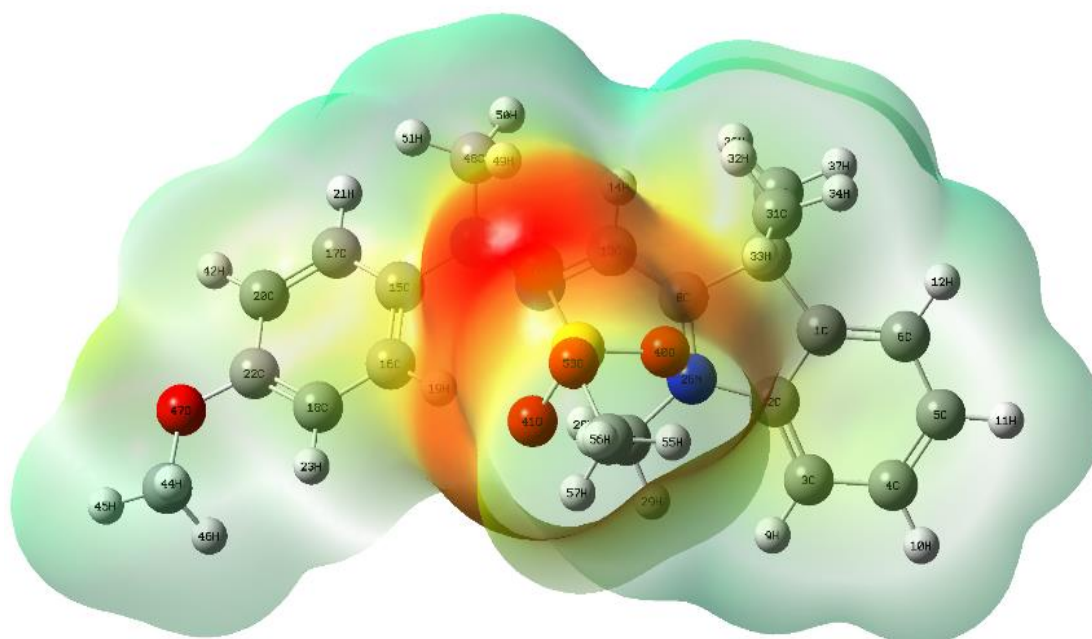


Figure 54 : Carte électrostatique moléculaire de BB41 (a), SAF (b) et BY28 (c)

### 7.2) Analyse des paramètres DFT (HOMO, LUMO, dureté et douceur)

Les énergies totales et  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  des limites orbitales des trois colorants étudiés sont indiquées au **Tableau 23**.

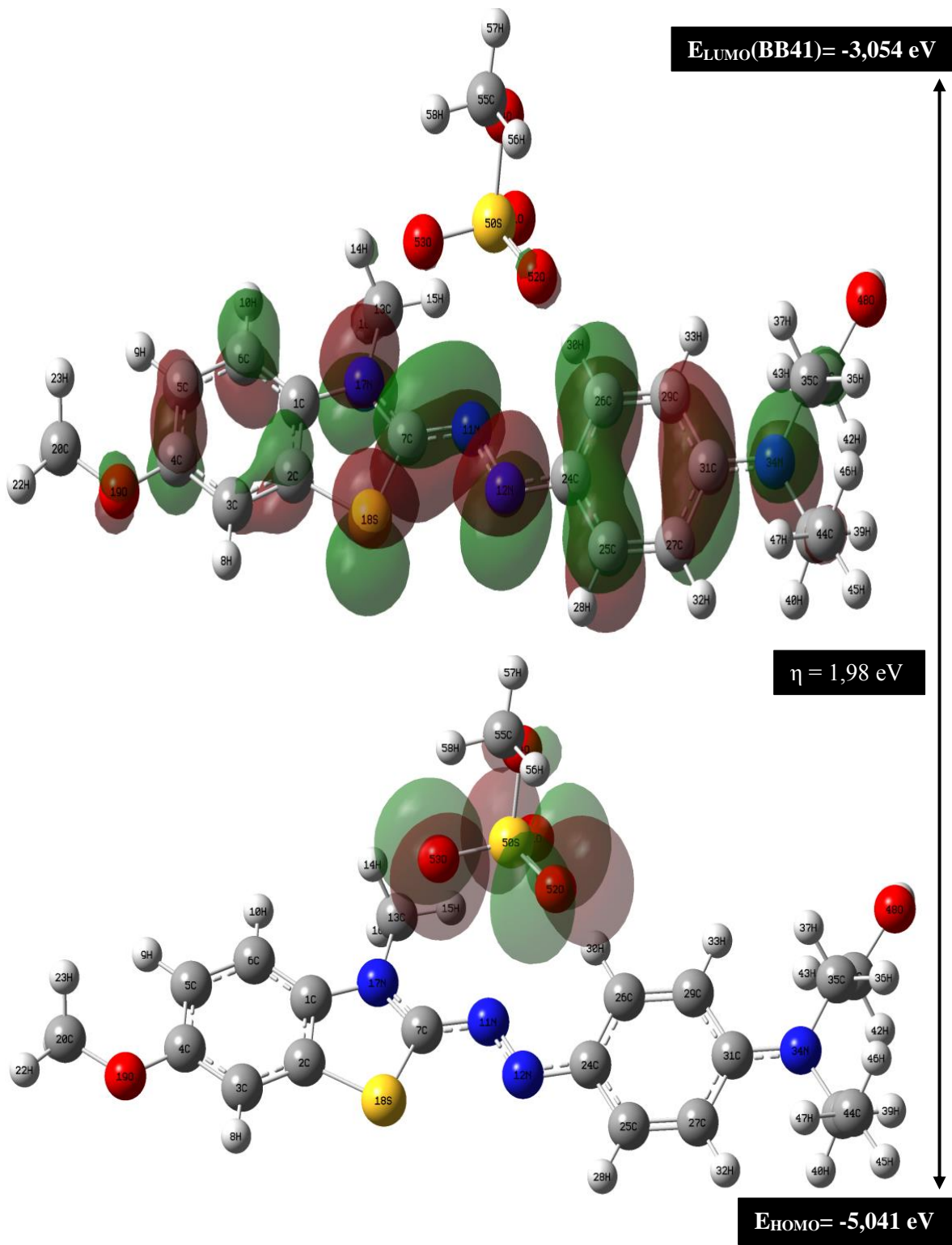
	$E_{\text{T}}$ (u.a)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\mu$ (Debye)	$\mu$ (eV)	H (eV)	S (eV)	$\omega$ (eV)	N (ev)
BB41	-2244,41	-5,04	-3,05	9,19	-4,04	1,98	0,50	4,12	4,07
SAF	-1452,82	-4,29	-2,52	7,95	-3,41	1,76	0,56	3,29	4,82
BY28	-1754,98	-5,59	-2,43	7,57	-4,01	3,15	0,31	2,54	3,52

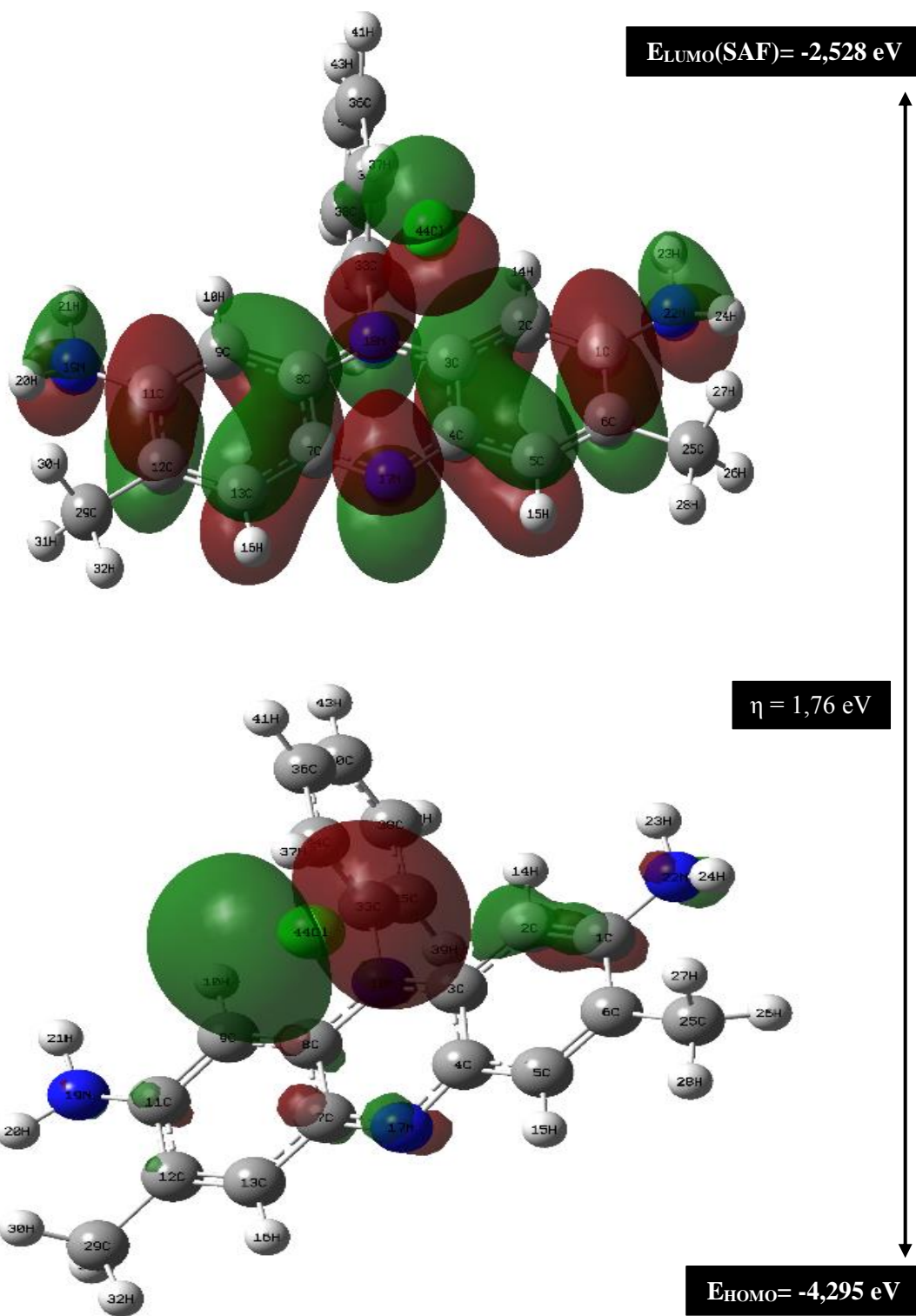
Tableau 23 : Descripteurs chimiques quantiques des colorants BB41, SAFRANIN et BY28 calculés à B3LYP/6-31G (d,p)

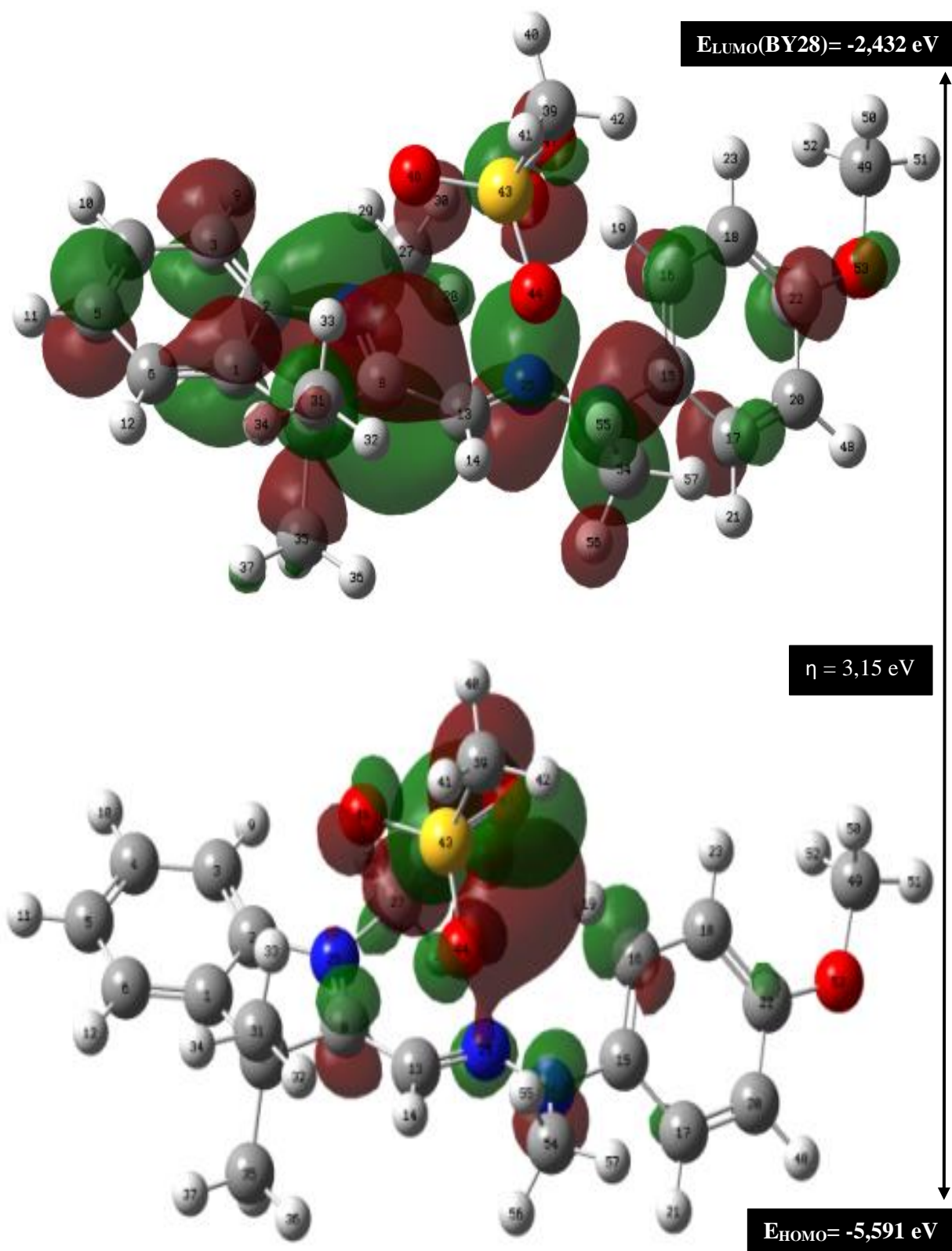
Les résultats de l'étude montrent que HOMO ne concerne que le groupe sulfate pour les deux molécules BY28 et BB41 et l'atome de chlore pour la SAF. Par ailleurs, l'orbitale moléculaire (LUMO) est localisé sur les atomes d'azote, les noyaux benzéniques et le soufre

pour la molécule BB41, alors que le LUMO de SAF est distribué sur les atomes de carbone du noyau benzénique, les atomes d'azote et aussi l'atome de chlore. De plus, pour le BY28, LUMO est réparti sur les noyaux benzéniques et les atomes d'azote, ce qui nous amène à interpréter que les colorants étudiés ont une forte capacité d'attraction électronique, de sorte que les trois colorants sont cationiques (**Figure 55**) [134].









**Figure 55 : L'orbitale moléculaire la plus occupée HOMO, et LUMO l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée de BB41, SAFRANIN et BY28 par DFT à la B3LYP / 6-31G (d, p)**

On peut dire qu'une molécule dure a un grand vide énergétique mais une molécule molle a un petit écart énergétique. Dans l'ensemble, les molécules dites dures sont généralement moins réactives que les molécules douces. La différence entre l'HOMO et le LUMO est considérée comme un facteur important qui doit être pris au sérieux pendant l'étude. Cependant, dans ce cas, le colorant SAF a une faible valeur de la différence d'énergie entre HOMO et LUMO ( $\eta = 1,76$  eV) par rapport au colorant BB41 et BY28 qui a un écart de 1,98 et 3,158 eV respectivement, ce qui signifie clairement que la molécule de Safranin et BB41 sont plus réactives que BY28.

En outre, le paramètre de douceur montre que les molécules de BB41 et SAF sont plus faibles que celle de BY28 ( $S = 0,503$  pour BB41, 0,56 pour SAF et 0,316 pour BY28). Le moment du dipôle donne une idée de la polarité de la molécule entière. Le moment dipolaire le plus élevé se reflète probablement dans une grande polarité moléculaire qui conduit probablement à une plus forte réactivité chimique.

Selon les valeurs calculées du moment dipolaire (**Tableau 23**), et avec une valeur égale à 9,194 D, la molécule de BB41 a le moment dipolaire le plus élevé, et la valeur d'électrophilicité de BB41 est également supérieure à Safranin et BY28. Par conséquent, la molécule de BB41 est plus électrophile que celle de SAF et BY28, puis BB41 sera adsorbée d'abord suivie de SAF et BY28, ce qui confirme les résultats expérimentaux.

### 7.3) Réactivité moléculaire locale - fonction Parr

Les fonctions de Parr calculées  $P_k^+$  et  $P_k^-$ , ainsi que l'électrophilicité et la nucléophilicité locales de BB41, BY28 et SAF sont représentées dans le **Tableau 24**, ce qui montre qu'il existe un bon accord entre les expériences et avec les résultats obtenus de LUMO et HOMO, particulièrement le noyau benzénique et l'azote qui ont la plus grande valeur de  $\omega_k$  dans le cas de BB41 par rapport au BY28 et le Safranine.

Colorant	N°	Atome	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
BB 41	1	C	-0,026385	0,04828	-0,10881174	0,1969486
	2	C	0,011537	0,024982	0,04757859	0,10190907
	4	C	0,028859	0,047434	0,11901452	0,19349752
	5	C	-0,01217	0,029603	-0,05018908	0,12075952
	6	C	0,050608	0,007518	0,20870739	0,03066818
	<b>7</b>	<b>C</b>	<b>0,193976</b>	-0,055437	<b>0,79995702</b>	-0,22614415
	<b>12</b>	<b>N</b>	<b>0,415607</b>	-0,097703	<b>1,71396327</b>	-0,39855985
	17	N	0,078185	0,061951	0,32243494	0,25271671
	18	S	0,031401	0,00645	0,12949772	0,02631149
	19	O	0,002997	0,036325	0,01235963	0,14818057
	<b>25</b>	<b>C</b>	<b>0,170373</b>	-0,065386	<b>0,70261825</b>	-0,26672911
	26	C	0,169355	-0,074701	0,69842002	-0,30472779
	31	C	0,169408	-0,018418	0,69863859	-0,07513255
	41	C	0,003557	0,014879	0,01466907	0,0606959
	44	C	0,003545	0,014718	0,01461958	0,06003914
	<b>51</b>	<b>O</b>	-	<b>0,11193</b>	-	<b>0,45659605</b>
	<b>52</b>	<b>O</b>	0,001067	<b>0,138694</b>	0,00440031	<b>0,56577443</b>
	<b>53</b>	<b>O</b>	-	<b>0,134682</b>	0,00257338	<b>0,54940828</b>

Colorant	N°	Atome	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
BY 28	1	C	0,040255	0,002102	0,096169195	0,010011826
	2	C	0,001989	0,00257	0,00475172	0,01224091
	3	C	0,044448	0,000065	0,10618627	0,0003096
	5	C	0,067309	0,003811	0,1608012	0,01815179
	<b>8</b>	<b>C</b>	<b>0,432031</b>	-0,020747	<b>1,03212206</b>	-
	13	C	-0,180642	0,006897	-	0,03285041
	15	C	-0,016919	0,02633	-	0,12540979
	16	C	0,024376	0,021384	0,05823426	0,10185199
	17	C	0,032038	0,010451	0,07653878	0,04977811
	22	C	0,028861	0,036225	0,06894893	0,17253968
	24	N	0,115994	0,095595	0,27710967	0,45531899
	<b>25</b>	<b>N</b>	<b>0,381067</b>	-0,01586	<b>0,91036906</b>	-
	<b>39</b>	<b>O</b>	0,016115	<b>0,642933</b>	0,03849874	<b>3,06228988</b>
	41	O	0,001227	0,121074	0,0029313	0,57667546
	47	O	0,002961	0,031288	0,00707383	0,14902474
	53	O	0,000511	0,016645	0,00122078	0,07928014

Colorant	N°	Atome	$P_k^+$	$P_k^-$	$\omega_k$	$N_k$
	1	C	0,112372	0,02771	0,370198317	0,170344389
	2	C	-0,007641	0,145145	-	0,516277724
	3	C	0,12639	-0,04189	0,416379216	-
	4	C	-0,039368	0,046407	-	0,106763174
	5	C	0,092638	0,010278	0,305186627	0,085567828
	6	C	0,002921	-0,002509	0,009622942	-
	7	C	-0,077896	0,04098	-	0,100061527
	8	C	0,080276	-0,001698	0,264461254	-
	9	C	-0,012848	-0,002739	-	-
	11	C	0,130335	0,002891	0,429375624	0,02496834
SAFRANIN	12	C	-0,035857	0,038935	-	0,090267183
	13	C	0,125365	-0,021416	0,413002456	-
	<b>17</b>	<b>N</b>	<b>0,331698</b>	<b>-0,023675</b>	<b>1,092745891</b>	-
	18	N	0,152975	0,006288	0,50396084	0,045304872
	19	N	-0,008385	0,020958	-	0,051519214
	22	N	-0,007227	0,106331	-	0,345557001
	29	C	0,001627	-0,002611	0,005359989	-
	33	C	-0,01029	-0,000749	-	-
	34	C	0,005158	0,004975	0,016992515	-
	35	C	0,004458	0,0002	0,014686435	-
	<b>44</b>	<b>Cl</b>	<b>0,032948</b>	<b>0,657543</b>	<b>0,108543891</b>	<b>3,193814958</b>

**Tableau 24 : Prévision théorique des sites réactifs en utilisant la fonction de Parr pour les colorants BB41, SAFRANIN et BY28**

Ces résultats montrent que BB41 ont plus de sites électrophiles suivis de SAF que de BY28, ce qui confirme les résultats de HOMO et de LUMO et les résultats expérimentaux, BB41 est adsorbé en premier suivi de SAF et favorisé par rapport à BY28.

## 8) Conclusion

L'adsorbant Bombax Buonopozense est utilisé comme nouvel adsorbant écologique des colorants cationiques, Basic Blue 41, Safranine et Basic yellow 28 en solutions simples et en système ternaire. Le second spectre dérivé permet de bien connaître la concentration réelle en mélange des colorants. Les expériences d'adsorption de BB41, Safranine et BY28 sur BBP montrent que le pourcentage d'élimination de colorant augmente en augmentant la masse d'adsorbant et le temps d'adsorption en même temps dans un seul système et en variant le pH d'acide à basique, bien que le changement de température ne montre pas un grand effet sur l'efficacité d'élimination des colorants individuels.

En ce qui concerne le système ternaire, l'étude montre que le pourcentage d'élimination des colorants étudiés augmente lorsque l'on augmente simultanément le pH et le temps de contact, et se stabilise à 60 minutes avec une diminution du pourcentage final du BY28 par rapport au système unique, ce qui implique que le BB41 s'adsorbe rapidement suivi du SAF plus que le BY28. Dans les systèmes uniques tels que le ternaire, l'adsorption suit bien le modèle du pseudo second ordre car l'isotherme de Langmuir explique bien le processus d'adsorption, qui décrit une couverture monocouche d'adsorbat sur une surface adsorbante homogène du BBP, avec une capacité d'adsorption jusqu'à 111 mg/g.

L'étude théorique confirme les résultats expérimentaux, à travers l'étude de la réactivité globale et locale ainsi que le potentiel électrostatique moléculaire de connaître la charge de chaque colorant et les régions de haute densité électronique, avec un degré élevé de BB41 et d'acceptation SAF des électrons supérieur à BY28, donc une forte adsorption de BB41 et SAF à la surface de l'absorbant ce qui implique une diminution importante du pourcentage d'élimination du BY28 dans le système ternaire.

# CONCLUSION GENERALE



Dans notre projet de recherche, nous avons choisi un nouveau support que nous avons utilisé comme adsorbant pour éliminer les colorants cationiques contenus dans des solutions aqueuses. Cet adsorbant est l'écorce d'un arbre nommé Bombax Buonopozense. Les études ont révélé que cet adsorbant avait été utilisé avec succès pour la décoloration des solutions aqueuses.

Plusieurs paramètres pouvant influencé le processus de décoloration sont étudiés quel que soit le système étudié (adsorbant - colorant). En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant augmente l'efficacité d'élimination du colorant du fait de l'élimination de plusieurs sites à la surface de l'adsorbant qui favorisent l'élimination du colorant. De plus, la variation de la concentration du colorant permet également une augmentation possible de son élimination. D'autre part, le pH d'une solution aqueuse a une influence directe sur l'efficacité d'élimination du colorant, ce facteur influence la charge de surface de l'adsorbant. La détermination de la charge du point zéro du pH était indispensable pour expliquer le changement de pH entre les milieux acide et basique. Le temps de contact est également un paramètre important dans l'efficacité d'élimination qui est liée à l'équilibre du colorant entre la phase liquide et la surface de l'adsorbant.

Pour tous les systèmes étudiés, nous avons mené des études cinétiques à l'aide de modèles cinétiques pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Pour trouver le modèle cinétique approprié, nous avons comparé les coefficients de régression des droites obtenues selon les deux modèles. Nous comparons également les capacités d'adsorption calculées avec celles obtenues à partir d'expériences. Le pseudo-second ordre a été choisi comme modèle le plus approprié indiquant que le processus d'adsorption est de nature chimisorption.

Les isothermes d'adsorption ont également été réalisées sur tous les systèmes. Dans la plupart des cas, le colorant est adsorbé en monocouche à la surface de l'adsorbant. De plus, les capacités d'adsorption obtenues pour les différents systèmes étudiés sont assez satisfaisantes.

Des études thermodynamiques ont également révélé que tous les systèmes d'adsorption étudiés sont réalisables et spontanés par nature.

L'élimination du bleu de méthylène à l'aide de BBP a été étudiée par la méthode des plans d'expériences. Un plan factoriel complet a été établi, prenant en compte les facteurs impliqués dans le processus d'adsorption, en particulier la concentration de BM, la masse d'adsorbant, le pH et la température. En effet, la masse de BBP et le pH ont été les facteurs déterminants dans l'efficacité de l'élimination du BM.

Nous avons mené une autre étude sur un mélange binaire de BB41 et de Safranine. Cette fois, un plan Plackett-Burman a été mis en place pour sélectionner les facteurs les plus influents, suivi d'un plan d'optimisation de la masse du BBP et le pH. Dans le système binaire, le pourcentage d'élimination du BB41 et le Safranine subit une légère diminution par rapport à l'état pur, malgré la compétition entre les deux colorants sur les sites actifs.

Nous avons utilisé les options de la méthode DFT dans l'explication de l'adhérence compétitive des colorants BB41 et BY28 sur l'adsorbant BBP, avec une grande faveur pour BB41 sous la présidence du BY28. En effet, les valeurs spécifiques de l'instant dipolaire du BB41 sont supérieures à celles du BY28 et de l'électrophilicité du BM est supérieur à celui du BY28 également, à partir de ces constatations le colorant BM est adsorbé en premier.

La même étude a été conclue sur un mélange ternaire du BB41, du SAF et du BY28, avec un traitement des spectres d'absorbance des colorants par la dérivée spectroscopique, afin de résoudre le problème des interférences des spectres.

Dans cette thèse, nous avons présenté un résultat important concernant l'élimination des colorants industriels via un nouvel adsorbant. Ces études méritent d'être poursuivies afin d'accroître les avantages de notre adsorbant en élargissant la gamme de substances chimiques et en travaillant également sur un véritable mélange d'espèces chimiques.

Les fluorures et les nitrates sont inclus dans notre intention car ces substances ont un effet réel sur la santé humaine lorsqu'elles sont hors des limites tolérables.

Les pesticides pénètrent dans les eaux souterraines et posent par la suite un risque pour la santé humaine. Ces eaux étant utilisées pour l'irrigation, elles risquent de contaminer les cultures.

# RÉFÉRENCES

- [1] S. Aitamalik, B. Allali. Le secteur textiles-habillement marocain face aux défis de la modalisation. Institut supérieur de commerce et d'administration des entreprises (2001).
- [2] C. Guillaume. Étude chimique et caractérisation de principes colorants historiquement employés dans l'impression des indiennes en provence. Université d'avignon. (2009).
- [3] S. Chetioui. Structures et propriétés physico- chimiques de substances colorantes de synthèse. Université Mentouri Constantine (2010).
- [4] N. Lamri . Élimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Université mentouri de constantine (2010).
- [5] G. Richhariya , A. Kumar . Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. Optical materials (2018)79, 296-301.
- [6] A.C. Khorasani, S.A. Shojaosadati. Magnetic pectin-Chlorella vulgaris biosorbent for the adsorption of dyes. Journal of Environmental Chemical Engineering (2019)7(3), 103062.
- [7] A. Belbel, M. Kharroubi, J.M. Janot, M. Abdessamad, A. Haouzi, I.K. Lefkaier, S. Balme. Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2018)558, 219-227.
- [8] O. Adedokun, Y.K. Sanusi, A.O. Awodugba. Solvent dependent natural dye extraction and its sensitization effect for dye sensitized solar cells. Optik (2018)174, 497-507.
- [9] S. Afreen, R. Anwer, R.K. Singh, T. Fatma. Extracellular laccase production and its optimization from *Arthrospira maxima* catalyzed decolorization of synthetic dyes. Saudi journal of biological sciences (2018)25, 1446-1453.
- [10] G.M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H.G. Kruger. Chapter 1-Introduction and Importance of Synthetic Organic Dyes. Metal-Free synthetic organic dyes (2018) 1-7.
- [11] Y. Gao, S.Q. Deng, X. Jin, S.L. Cai, S.R. Zheng, W.G. Zhang. The construction of amorphous metal-organic cage-based solid for rapid dye adsorption and time-dependent dye separation from water. Chemical Engineering Journal (2019)357,129-139.
- [12] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. Journal of Environmental Management (2017)191, 35-57.

- [13] J. Pan, D. Zhang, M.M. Shang, Y. Mu, S.D. Han, G.M. Wang. An anionic Cd-based coordination polymer exhibiting ion-exchange behavior for photoluminescence and selective dye adsorption. *Journal of Luminescence* (2019)210, 70–74.
- [14] J. Qiu, J. Xiao, B. Tang, B. Ju, S. Zhang. Facile synthesis of novel disperse azo dyes with aromatic hydroxyl group. *Dyes and Pigments* (2019)160, 524-529.
- [15] Q. Zha, X. Sang, D.Liu, D.Wang, G.Shi, C.Ni. Modification of hydrophilic amine-functionalized metal-organic frameworks to hydrophobic for dye adsorption. *Journal of Solid State Chemistry* (2019)275, 23-29.
- [16] G.M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H.G. Kruger. Chapter 4 - Azo Dyes. *Metal-Free Synthetic Organic Dyes* (2018) 47–93.
- [17] M.N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M. Iqbal, M.F. Nazar. Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *Journal of materials Research and technology* (2019)8(1), 713-725.
- [18] X. Liu, J. Tian, Y. Li, N. Sun, S. Mi, Y. Xie, Z. Chen. Enhanced dye adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* (2019)373, 397-407.
- [19] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar. Effect of inorganic ions on the ultrasound initiated degradation and product formation of triphenylmethane dyes. *Ultrasonics Sonochemistry* (2018)48, 482-491.
- [20] P.O. Bankole, A.A. Adekunle, O.F. Obidi, O.D. Olukanni, S.P. Govindwar. Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugose* from dye wastewater polluted soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2017)5, 4639-4648.
- [21] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018)6(4), 4676-4697.
- [22] G.M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H.G. Kruger. Chapter 2 – Anthraquinone Dyes. *Metal-Free Synthetic Organic Dyes* (2018) 9-17.
- [23] J.W. Namgoong, S.H. Kim, S.W. Chung, Y.H. Kim, M.S. Kwak, J.P. Kim. Aryloxy- and chloro-substituted zinc(II) phthalocyanine dyes: Synthesis, characterization, and application for reducing the thickness of color filters. *Dyes and Pigments* (2018)154, 128-136.

- [24] G. Singh, S. Rani, A. Arora, Sanchita, H. Duggal, D. Mehta. Organic-inorganic nano-hybrid decorated by copper (II) incarceration: A versatile catalytic assembly for the swift reduction of aromatic nitro and dye compounds. *Molecular Catalysis* (2017)431, 15-26.
- [25] K. Liu, L. Deng, H. Li, Y. Bao, Z. Xiao, B. Li, Q. Zhou, Y. Geng, L. Wang. Two isostructural Co/Ni fluorine-containing metal-organic frameworks for dye adsorption and supercapacitor. *Journal of Solid State Chemistry* (2019) 275, 1–7.
- [26] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure* (2019)1179, 672-677.
- [27] O. León, A.M. Bonilla, D. Soto, D. Pérez, M. Rangel, M. Colina, M.F. García. Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans. *Carbohydrate Polymers* (2018)194, 375-383.
- [28] V. Golob, A. Ojstršek. Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors. *Dyes and Pigments* (2005)64(1), 57-61.
- [29] W. Li, B. Mu, Y. Yang. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology* (2019)277,157-170.
- [30] P.K. Sane, S. Tambat, S. Sontakke, P. Nemade. Visible light removal of reactive dyes using CeO<sub>2</sub> synthesized by precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018)6(4), 4476-4489.
- [31] F. Dastoorian, A. Salem, S. Salem. Fabrication of poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles by rapid auto-ignition route as efficient adsorbent for removal of disperse blue dye. *Journal of Alloys and Compounds* (2018)766, 729-738.
- [32] G. Zeng, Z. Ye, Y. He, X. Yang, J. Ma, H. Shi, Z. Feng. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal* (2017)323, 572-583.
- [33] W. Liu, Y. You, D. Sun, S. Wang, J. Zhu, C. Liu. Decolorization and detoxification of water-insoluble Sudan dye by *Shewanella putrefaciens* CN32 co-cultured with *Bacillus circulans* BWL1061. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2018)166, 11-17.
- [34] J.D. Baumer, A. Valério, S.M.A.G. Ulson de Souza, G.S. Erzinger, A. Furigo Jr, A.A.U. Souza. Toxicity of enzymatically decolored textile dyes solution by horseradish peroxidase. *Journal of Hazardous Materials* (2018)360, 82-88.

- [35] G. Vyavahare, P. Jadhav, J. Jadhav, R. Patil, C. Aware, D. Patil, A. Gophane, Y.H. Yang, R. Gurav. Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. *Journal of Cleaner Production* (2019)207, 296-305.
- [36] J. Liang, X. Ning, J. Sun, J. Song, J. Lu, H. Cai, Y. Hong. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2018)166, 56-62.
- [37] D. Rawat, R.S. Sharma, S. Karmakar, L.S. Arora, V. Mishra. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2018)148, 528-537.
- [38] D. Rawat, V. Mishra, R.S. Sharma. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere* (2016)155, 591-605.
- [39] H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L.C. Ghedira, R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science* (2011)24(3), 209-238.
- [40] G. Ranimol, T. Venugopal, S. Gopalakrishnan, S. Sunkar. Production of laccase from *Trichoderma harzianum* and its application in dye decolourisation. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (2018)16,400-404.
- [41] X. Li, S. Tang, D. Yuan, J. Tang, C. Zhang, N. Li, Y. Rao. Improved degradation of anthraquinone dye by electrochemical activation of PDS. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2019)177, 77-85.
- [42] K. Wu, Y. Li, T. Liu, Q. Huang, S. Yang, W. Wang, P. Jin. The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organic-modified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms. *Applied Surface Science* (2019)478, 539-551.
- [43] Y. Gao, S.Q. Deng, X. Jin, S.L. Cai, S.R. Zheng, W.G. Zhang. The construction of amorphous metal-organic cage-based solid for rapid dye adsorption and time-dependent dye separation from water. *Chemical Engineering Journal* (2019)357, 129-139.
- [44] S.K. Low, M.C. Tan, N.L. Chin. Effect of ultrasound pre-treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption. *Ultrasonics Sonochemistry* (2018)48, 64-70.
- [45] R. Afonso, L. Gales, A. Mendes. A Surface Thermodynamics Approach to Modelling Single-File Adsorption in ultramicroporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* (2016)225,543-551.

- [46] C. Lehmann, S. Beckert, T. Nonnen, R. Gläser, O. Kolditz, T. Nagel. Water loading lift and heat storage density prediction of adsorption heat storage systems using Dubinin-Polanyi theory—Comparison with experimental results. *Applied Energy* (2017)207, 274–282.
- [47] S. Azizian, S. Eris, L.D. Wilson. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics* (2018) 513, 99–104.
- [48] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure* (2019)1179, 672-677.
- [49] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids* (2018)256, 395-407.
- [50] Y. Chen, X.H. Chen, Y.W. Liu, Z.N. Yang, Z. Zhang. Evaluation of physical and chemical adsorption using electrochemical noise technique for methylene blue on mild steel. *The Journal of Chemical Thermodynamics* (2018)126, 147–159.
- [51] N. Liu, H. Wang, C.H. Weng, C.C. Hwang. Adsorption characteristics of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline. *Arabian Journal of Chemistry* (2016)111(8), 1281-1291.
- [52] Y. Wang, J. Wang, C. Ma, W. Qiao, L. Ling. Fabrication of hierarchical carbon nanosheet-based networks for physical and chemical adsorption of CO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* (2019)534, 72-80.
- [53] S. Gamoudi, E. Srasra. Adsorption of organic dyes by HDPy -modified + clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure* (2019)1193, 522-531.
- [54] G.T.T. Le, N. Chanlek, J. Manyam, P. Opaprakasit, N. Grisdanurak, P. Sreearunothai. Insight into the Ultrasonication of Graphene Oxide with Strong Changes in Its Properties and Performance for Adsorption Applications. *Chemical Engineering Journal* (2019)373, 1212-1222.
- [55] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology* (2015)150, 229–242.
- [56] R. Yang, D. Li, A. Li, H. Yang. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. *Applied Clay Science* (2018)151, 20–28.
- [57] M. Ben Manaa, B. Schmaltz, N. Bouaziz, N. Berton, F.T. Van, A. Ben Lamine. Adsorption isotherms of N3 dye on TiO<sub>2</sub> mesoporous for dye sensitized solar cells: Their realization, their



modeling and consequent interpretations using a statistical physics treatment. *Journal of Alloys and Compounds* (2018)765, 385–395.

[58] T. A.Elbana, S.H. Magdi, N. Akrami, A. Newman, S.M. Shaheen, J. Rinklebe. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* (2018)324, 80–88.

[59] J. Li, Y. Ma, K. Huang, S. Lu, J. Yin, Y. Zhang. Comprehensive polynomial simulation and prediction for Langmuir volume and Langmuir pressure of shale gas adsorption using multiple factors. *Marine and Petroleum Geology* (2017) 88, 1004–1012.

[60] C. Da Rocha Junior, L. Caseli. Adsorption and enzyme activity of asparaginase at lipid Langmuir and Langmuir-Blodgett films. *Materials Science and Engineering: C* (2017) 73, 579–584.

[61] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure* (2019)1179, 672-677.

[62] H. Wang, B. Wang, J. Li, T. Zhu. Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. *Separation and Purification Technology* (2019) 209, 535–541.

[63] T.A. Elbana, H.S. Magdi, N. Akrami, A. Newman, S.M. Shaheen, J. Rinklebe. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* (2018)324, 80–88.

[64] J. Liu, N. Wang, H. Zhang, J. Baeyens. Adsorption of Congo red dye on  $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Environmental Management* (2019) 238, 473–483.

[65] A.A. Alqadami, M. Naushad, Z.A. Allothman, T. Ahamad. Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism. *Journal of Environmental Management* (2018)223, 29–36.

[66] S.E. Subramani, N. Thinakaran. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection* (2017)106, 1–10.

- [67] A. Saber, M. Tafazzoli, S. Mortazavian, D.E. James. Investigation of kinetics and absorption isotherm models for hydroponic phytoremediation of waters contaminated with sulfate. *Journal of Environmental Management* (2018)207, 276–291.
- [68] X. Song, X. Lü, Y. Shen, S. Guo, Y. Guan. A modified supercritical Dubinin–Radushkevich model for the accurate estimation of high pressure methane adsorption on shales. *International Journal of Coal Geology* (2018)193, 1–15.
- [69] V.K. Kumar, M.M. De Castro, M.M. Escandell, M.M. Sabio, S.J. Albero, R.F. Reinoso. A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters* (2010)492, 187–192.
- [70] K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, M. Saidi. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper (II) onto treated Martil sand. *Fluid Phase Equilibria* (2016)430, 188–194.
- [71] A.P. Terzyk, J. Chatlas, P.A. Gauden, G. Rychlicki, P. Kowalczyk. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science* (2003)266, 473–476.
- [72] W. Hamza, N. Dammak, H.B. Hadjltaief, M. Eloussaief, M. Benzina. Sono-assisted adsorption of Cristal Violet dye onto Tunisian Smectite Clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2018)163, 365–371.
- [73] P.R. Souza, G.L. Dotto, N.P.G. Salau. Statistical evaluation of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2017)5(6), 5293–5297.
- [74] A. Muthukkumaran, K. Aravamudan. Combined Homogeneous Surface Diffusion Model – Design of experiments approach to optimize dye adsorption considering both equilibrium and kinetic aspects. *Journal of Environmental Management* (2017)204, 424–435.
- [75] N.M. Mahmoodi, M. Ghezelbash, M. Shabaniyan, F. Aryanasab, M.R. Saeb. Efficient removal of cationic dyes from colored wastewaters by dithiocarbamate-functionalized graphene oxide nanosheets: From synthesis to detailed kinetics studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2017)81, 239–246.
- [76] G.D. Değermenci, N. Değermenci, V. Ayvaoglu, E. Durmaz, D. Çakır, E. Akan. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Cleaner Production* (2019) 225, 1220-1229.

- [77] E.H. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D. Nibou, M. Trari. Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie* (2015)18(3), 336–344.
- [78] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry* (2015)9, 16–29.
- [79] I.M. Lipatova, L.I. Makarova, A.A. Yusova, Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. *Chemosphere* (2018) 212, 1155-1162.
- [80] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal* (2009)150(2-3), 366–373.
- [81] W. Villeneuve, V. Perreault, P. Chevallier, S. Mikhaylin, L. Bazinet. Use of Cation-Coated Filtration Membranes for Demineralization by Electrodialysis. *Separation and Purification Technology* (2019)218, 70-80.
- [82] W. Fu, W. Zhang. Microwave-enhanced Membrane Filtration for Water Treatment. *Journal of Membrane Science* (2018)568, 97-104.
- [83] F. Julien, B. Güeroux, M. Mazet. Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés. *Water Research* (1994)28(12), 2567–2574.
- [84] P.M. Dellamatrice, M.E.S. Stenico, L.A.B. Moraes. M.F. De Fiore, R.T.R. Monteiro. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian Journal of Microbiology* (2017)48(1), 25–31.
- [85] N. Daneshvar, M. Ayazloo, A.R. Khataee, M. Pourhassan. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp. *Bioresource Technology* (2007)98(6), 1176–1182.
- [86] D.A. Hall, M. Sakuma, P.J. Elving. Voltammetric oxidation of triphenylmethane dyes at platinum in liquid sulphur dioxide. *Electrochimica Acta* (1966)11(3), 337–350.
- [87] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue Des Sciences de L'eau* (2009)22(4), 535-564.

- [88] A. Regti, M.R. Laamari, S.E. Stiriba, M. El Haddad. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. *Microchemical Journal* (2017)130, 129–136.
- [89] S. Dashamiri, M. Ghaedi, A. Asfaram, F. Zare, S. Wang. Multi-response optimization of ultrasound assisted competitive adsorption of dyes onto Cu (OH) 2-nanoparticle loaded activated carbon: Central composite design. *Ultrasonics Sonochemistry* (2017)34, 343-353.
- [90] S. Khamparia, D. Jaspal. Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface methodology. *Journal of environmental management* (2017)201, 316-326.
- [91] J. Zhou, X. Yu, C. Ding, Z. Wang, Q. Zhou, H. Pao, W. Cai. Optimization of phenol degradation by *Candida tropicalis* Z-04 using Plackett-Burman design and response surface methodology. *Journal of environmental sciences* (2011)23, 22–30.
- [92] E. Sharifpour, M. Ghaedi, H. Haddadi. Optimization of simultaneous ultrasound assisted toxic dyes adsorption conditions from single and multi-components using central composite design: Application of derivative spectrophotometry and evaluation of the kinetics and isotherms. *Ultrasonics Sonochemistry* (2017)36, 236-245.
- [93] A. Asfaram, M. Ghaedi, G.R. Ghezelbash, F. Pepe. Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions. *Ecotoxicology Environmental Safety* (2017)139, 219–227.
- [94] L. Bahloul, F. Ismail, M.E.H. Samar, H. Meradi. Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane. Application of Plackett-Burman Design. *Energy Procedia* (2014)50, 1008–1016.
- [95] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E.D. Alipanhpour. Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry* (2017)34, 1–12.
- [96] A. Regti, A. El Kassimi, M.R. Laamari, M. El Haddad. Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2017)24, 1-9.

- [97] G. Annadurai, R. Juang, D. Lee. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advances in environmental research* (2002)6, 191-198.
- [98] N.T. Abdel-Ghani, G.A. El-Chaghaby, E.A. Rawash, E.C. Lima. Magnetic activated carbon nanocomposite from *Nigella sativa* L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: Statistical design of experiments for optimization of the adsorption conditions. *Journal of Advanced Research* (2019)17, 55-63.
- [99] M.K. Nazeeruddin, F. DeAngelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeuchi, M. Grätzel. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of the American chemical society* (2005)127, 16835-16847.
- [100] C.M. Ormachea, P.M.E. Mancini, M.N. Kneeteman, L.R. Domingo. Understanding the participation of 3-nitropyridine in polar Diels – Alder reactions. A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry* (2015)1072, 37-42.
- [101] S.C. Hernandez, F.J. Freibert, J.M. Wills. Density functional theory study of defects in unalloyed  $\delta$ -Pu. *Scripta Materialia* (2017)134, 57-60.
- [102] N.A. Keiko, T.N. Aksamentova, N.N. Chipanina, A. Ekaterina, N.V. Vchislo. 2-Alkoxy- and 2-alkylthio-2-alkenals in the reactions of electrophilic and nucleophilic addition. DFT study and NBO analysis. *Tetrahedron* (2013)69, 2022-2032.
- [103] A.H. Mashhadzadeh, A.M. Vahedi, M. Ardjmand, M.G. Ahangari. Investigation of heavy metal atoms adsorption onto graphene and graphdiyne surface: A density functional theory study. *Superlattices and Microstructures* (2016)100, 1904-1102.
- [104] P. Rajesh, S. Gunasekaran, A. Manikandan, T. Gnanasambandan. Structural, Spectral analysis of Ambroxol using DFT methods. *Journal of Molecular Structure* (2017)1144, 379-388.
- [105] X. Yu, X. Zhang, X. Tian, S. Wang, G. Feng. Density functional theory calculations on oxygen adsorption on the Cu<sub>2</sub>O surfaces. *Applied Surface Science* (2015)324, 53-60.
- [106] S. Sundaram, R. Jayaprakasam, M. Dhandapani, T.S. Senthil, V.N. Vijayakumar. Theoretical (DFT) and experimental studies on multiple hydrogen bonded liquid crystals comprising between aliphatic and aromatic acids. *Journal of Molecular Liquids* (2017)243, 14-21.

- [107] Z.Y. Zeng, Y.S. Wang, S.D. Chao. Hydrogen bonded dimers of small alkyl substituted amides: Structures, energetic and spectral analyses based on density functional theory calculations. *Computational and Theoretical Chemistry* (2017)1113, 1-7.
- [108] L.R. Domingo, J.A. Saez, P. Pérez. A comparative analysis of the electrophilicity of organic molecules between the computed IPs and EAs and the HOMO and LUMO energies. *Chemical Physics Letters* (2007)438, 341-345.
- [109] L.R. Domingo, P. Pérez, R. Contreras. Reactivity of the carbon-carbon double bond towards nucleophilic additions. A DFT analysis. *Tetrahedron* (2004)60, 6585-6591.
- [110] A. Regti, H. Ben El Ayouchia, M.R. Laamari, S.E. Stiriba, H. Anane, M. El Haddad. Experimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. *Applied Surface Science* (2016)390, 311-319.
- [111] K. Vanasundari, V. Balachandran, M. Kavimani, B. Narayana. Spectroscopic investigation, vibrational assignments, Fukui functions, HOMO-LUMO, MEP and molecular docking evaluation of 4-[(3,4-dichlorophenyl)amino]-2-methylidene-4-oxo-butanoic acid by DFT method. *Journal of Molecular Structure* (2017)1147, 136-147.
- [112] T.W. Yen, T.L. Lim, T.L. Yoon, S.K. Lai. Studying the varied shapes of gold clusters by an elegant optimization algorithm that hybridizes the density functional tight-binding theory and the density functional theory. *Computer Physics Communications* (2017)220, 143-149.
- [113] N. Bouzayen, H. Sadki, M. Mbarek, M. Bouachrine, M.N. Bennani, J. Wéry, K. Alimi. Synthesis, characterization, DFT and TD-DFT studies of novel carbazole-based copolymer used in high efficient dye-sensitized solar cells. *Polymer Testing* (2018)66, 78-86.
- [114] M.A. Palafox, D. Bhat, Y. Goyal, S. Ahmad, I.H. Joe, V.K. Rastogi. FT-IR and FT-Raman spectra, MEP and HOMO - LUMO of 2,5-dichlorobenzonitrile: DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2015)136, 464-472
- [115] A. Deb, M. Kamani, A. Debnath, K.L. Bhowmik, B. Saha. Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: kinetic, isotherm and optimization of process parameters. *Ultrasonics Sonochemistry* (2019)54,290-301.
- [116] J.M.N. Dos Santos, C.R. Pereira, L.A.A. Pinto, T. Frantz, E.C. Lima, E.L. Foletto, G.L. Dotto. Synthesis of a novel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic composite for fast adsorption of indigotine blue dye. *Carbohydrate Polymers* (2019)217, 6-14.

- [117] Z. Li, L. Sellaoui, G.L. Dotto, A.B. Lamine, A.P. Bonilla, H. Hanafy, M.S. Netto, A. Erto. Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. *Journal of Molecular Liquids* (2019)285,165-170.
- [118] Y.H. Magdy, H. Altaher. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018) 6(1), 834–841.
- [119] Z. Zaheer, A. AL-Asfar, E.S. Aazam. Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. *Journal of Molecular Liquids* (2019)283,287-298.
- [120] S. Chen, C. Qin, T. Wang, F. Chen, X. Li, H. Hou, M. Zhou. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids* (2019)285, 62-74.
- [121] K.H. Toumi, M. Bergaoui, M. Khalfaoui, Y. Benguerba, A. Erto, G.L. Dotto, A. Amrane, S. Nacef, B. Ernst. Computational study of acid blue 80 dye adsorption on low cost agricultural Algerian olive cake waste: Statistical mechanics and molecular dynamic simulations. *Journal of Molecular Liquids* (2018)271, 40-50.
- [122] S. Karimifard, M.R. Alavi Moghaddam. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of The Total Environment* (2018)640-641, 772–797.
- [123] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, A. Khalil, F. Zerrouq. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. *Surfaces and Interfaces* (2018) 11, 74–81.
- [124] A. Stavrinou, C.A. Aggelopoulos, C.D. Tsakiroglou. Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption Kinetics and Equilibrium Isotherms as a Tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018) 6(6), 6958-6970.
- [125] N. Boudechiche, M. Fares, S. Ouyahia, H. Yazid, M. Trari, Z. Sadaoui. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal* (2019)146, 1010-1018.

- [126] G. Darmograi, M. Kus, G.M. Gassin, J. Zajac, S. Cavaliere, B. Prelot. How competitive species such as buffer solutions influence the adsorption of dyes onto photocatalyst TiO<sub>2</sub> particles. *Materials Research Bulletin* (2017)94, 70–76.
- [127] B. Wang, Q. Zhang, G. Xiong, F. Ding, Y. He, B. Ren, L. You, X. Fan, C. Hardacre, Y. Sun. Bakelite-type anionic microporous organic polymers with high capacity for selective adsorption of cationic dyes from water. *Chemical Engineering Journal* (2019) 366, 404–414.
- [128] M. Hisada, Y. Tomizawa, Y. Kawase. Removal kinetics of cationic azo-dye from aqueous solution by poly- $\gamma$ -glutamic acid biosorbent: Contributions of adsorption and complexation/precipitation to Basic Orange 2 removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2019)7(3), 103157.
- [129] A.M. Herrera-González, M.C. Villalobos, A.A. Peláez-Cid. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. *Journal of Environmental Management* (2019) 234, 237–244.
- [130] T.N.V. De Souza, S.M.L. de Carvalho, M.G.A. Vieira, M.G.C. da Silva, D.S.B. Brasil. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Applied Surface Science* (2018) 448, 662–670.
- [131] R.F. Salikov, K.P. Trainov, D.N. Platonov, D.A. Davydov, S. Lee, Gerasimov, I.S. Gerasimov, M.G. Medvedev, A.A. Levina, A.Y. Belyy, Y.V. Tomilov. Synthesis and TD-DFT investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes. *Dyes and Pigments* (2019)161,500-509.
- [132] S.E. Subramani, N. Thinakaran. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection* (2017) 106, 1–10.
- [133] Saruchi, V. Kumar. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb<sup>+2</sup> ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry* (2019)12(3), 316-329.
- [134] H. Luo, X. Huang, Y. Luo, Z. Li, L. Li, C. Gao, J. Xiong, W. Li. Adsorption behavior and mechanism of acidic blue 25 dye onto cucurbit [8] uril: A spectral and DFT study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2018) 193, 125–132.



