

N° d'ordre : 3413

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

Structure de Recherche : Laboratoire Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie de Matériaux et Environnement

Présentée et soutenue le 31/12/2020 par :

Imane BENCHEIKH

Traitement des eaux usées de l'industrie textile par adsorption sur des sous-produits issus de l'agroalimentaire et des mines

JURY

Lotfi EL MOSTAPHA	PES, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V - Rabat	Président
Saloua SEBBAHI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Ahmed GHANIMI	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Rapporteur/Examinateur
Noureddine BARKA	PH, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane - Khouribga	Rapporteur/Examinateur
Najoua LABJAR	PH, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V - Rabat	Examinateur
Rachid SLIMANI	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Invité
Ahmed MOUFTI	PH, Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation Casablanca-Settat - Casablanca	Co-directeur de thèse
Souad EL HAJJAJI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2019/2020

Dédicace

Je dédie cette thèse à

*La mémoire de mon cher père **Abdellah Bencheikh** pour tous les sacrifices déployés pour m'élever dignement et assurer mon éducation dans les meilleures conditions, pour son encouragement et son soutien. Je ne saurais exprimer mon grand chagrin en ton absence. J'aurais aimé que tu sois à mes côtés ce jour. Que ce travail soit une prière pour le repos de ton âme.*

*Ma mère **Fatima El Mouafik** la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessés de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

Mon frère Ahmed et ma sœur Laila Bencheikh

Pour leurs encouragements et je leur souhaite tout le bonheur et la réussite. En témoignage de leur amour et de leur affection dont ils ont toujours fait.

*Ma sœur **Naoual Bencheikh** et son époux **Mohcine Doukali** pour leur soutien continu sans oublier mes petits neveux Youness et Abdellah mes biens aimés.*

*Mes tantes **Rachida, Fatiha, Khadija, et Hasnae El Mouafik**. Aussi Mes Cousins **Sanae et Youssef El Kassi** pour leurs encouragements et support. Et mes biens aimés mes petits cousins **Mohammed Ziad et Youssef Achour***

*Sans oublier ma chère Sœur, voisine, collègue, et amie **Karima Azoulay**, le fruit de ces années de thèse, je ne vais jamais oublier ton support et ton aide. Il n'y a pas des mots qui peuvent décrire ma gratitude envers tout ce que tu as fait avec moi. J'étais chanceuse de rencontrer une amie comme toi.*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E) sous la direction de **Mme Souad EL HAJJAJI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat et la co-direction de **Mr Ahmed MOUFTI**, Professeur d'Habilité au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca.

Je voudrais tout d'abord remercier mon encadrante, **Mme Souad EL HAJJAJI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse. Elle m'a accueilli dans son laboratoire et elle a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressée à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant.

Je voudrais remercier particulièrement **Mr Ahmed MOUFTI**, Professeur d'Habilité au Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation Casablanca, d'avoir co-encadré ce travail de thèse. Grâce à sa collaboration avec le laboratoire LS3MN2E, j'ai eu la chance de travailler avec deux équipes de recherche, ce qui s'est avéré une expérience très enrichissante. Au cours de ce travail, il a souvent attiré mon attention sur certains points au niveau de la méthodologie de travail et il m'a consacré beaucoup de temps.

Mes remerciements et mes respects s'adressent également à **Mr Lotfi EL MOSTAPHA**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Nationale d'Art et Métiers Rabat, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse à **Mme Saloua SEBBAHI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à **Mr Ahmed GHANIMI**, Professeur d'Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir honoré en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à **Mr Noureddine BARKA**, Professeur d'Habilité à la Faculté polydisciplinaire de Khouribga, qui m'a honoré en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury de thèse.

Je tiens vivement à la remercier **Mme Najoua LABJAR**, Professeur d'Habilité à l'Ecole Nationale d'Art et Métiers Rabat, d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail. Aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses encouragements.

Je tiens également à remercier **Mr Rachid SLIMANI**, Professeur Assistant à la Faculté des Sciences de Rabat d'avoir accepté d'être membre du jury de mon travail de thèse.

Sans oublier mes amis(es) et camarades doctorants(es), membres du laboratoire LS3MN2E, je les remercie vivement pour la bonne ambiance de travail avec l'échange des différentes idées

scientifiques et le très grand esprit d'équipe ainsi que pour les nombreux bons moments qu'on a passés ensemble. Je citerais particulièrement Karima, Nora, Fatine, Boutayna...

Résumé

Dans cette étude, nous avons étudié le potentiel d'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour le traitement des effluents textiles. Pour cela, nous avons traités des effluents textiles synthétiques (Echantillon 1 : un mélange peu concentré en bleu de méthylène (BM) et des sels (NaCl, CaCl₂ et FeCl₃) ; Echantillon 2 : un mélange concentré de BM et de NaCl) et un rejet réel) par adsorption sur des feuilles d'artichaut traitées chimiquement (FA-T). Après le traitement chimique, les FA-T ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses qualitatives, morphologiques et quantitatives. Le plan composite centré (CC), basée sur une approche statistique, a été utilisé pour optimiser l'efficacité des FA-T pour éliminer les différents polluants dans les effluents textiles étudiés. Les résultats paramétriques et conditions optimales pour l'adsorption du BM dans les échantillons étudiés, ainsi que l'adsorption des matières organiques (MO), et les ions de cuivre (II), plus la réduction de la conductivité pour les effluents textiles réelles, ont été extraites à partir des résultats du CC. Des études comparatives entre les performances des FA-T, du dioxyde de manganèse et du charbon actif ont montré la compétitivité des FA-T comme adsorbant alternatif. Les données cinétiques calculées, à partir du modèle pseudo deuxième ordre et du modèle Thomas, ont montré que les quantités adsorbées du BM dans un système dynamique est plus importante que celles obtenues dans le système statique pour (BM ; Sel(s)). Pourtant l'étude a montré des quantités adsorbées presque similaires pour MO et Cu (II) en système discontinu et continu. L'étude des isothermes montrent que l'adsorption du BM est mieux corrélée au modèle de Langmuir. De plus, les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est exothermique, de nature physique et thermodynamiquement favorable. Les FA-T est régénérable pour cinq et trois cycles respectivement après le traitement des effluents synthétiques et réels en utilisant l'éthanol-eau.

Mots clés : Feuilles d'artichaut traitées (FA-T) ; Eaux usées textiles ; Bleu de méthylène (BM); Sels; plan composite centré (CC); Batch; dynamique; Dioxyde de manganèse (MnO₂); Régénération

Abstract

In this study, we are interested in developing materials for textile wastewater treatment by exploiting agriculture wastes as adsorbents. For that, we studied the treatment of synthesized textile wastewater (Sample 1: a mixture of low concentration of methylene blue (MB) and salts (NaCl, CaCl₂ and FeCl₃; Sample 2: a mixture of high concentration of MB and NaCl) and real textile wastewater via adsorption on chemically treated artichoke leaves (T-AL). After the chemical treatment, T-AL has gone through different qualitative, morphological and quantitative analysis. Composite central design (CCD) based on a statistic approach was used to optimize the efficiency of T-AL to eliminate the different pollutants in the textile wastewaters. Parametric results and the optimal conditions for of MB adsorption in the studied samples, as well as the organic matters (OM) adsorption Copper ions Cu (II) adsorption and conductivity reduction for real textile wastewater, were given by CCD studies. Comparative studies between the performance of T-AL, manganese dioxide and activated carbon showed the competitiveness of T-AL as alternative adsorbent. The kinetic data analysed using different models in static and dynamic systems showed that the amount adsorbed quantities of MB in a dynamic system is more important than those obtained in static systems for (MB; Salts) calculated from pseudo-second-order model and Thomas model. The kinetics studied showed almost similar amount adsorbed quantities of OM and Cu (II) in batch and column calculated from the pseudo-second-order model and Thomas model. Isotherm data show that the MB adsorption for the studied systems is better suited to the Langmuir model. Furthermore, the values of thermodynamic parameters indicate that the adsorption is exothermic with physical nature and thermodynamically favourable. The T-AL was regenerated for 3 cycles using ethanol-water after the treatment of the real textile wastewater and 5 cycles after treatment of synthesized wastewater.

Keywords: Treated artichoke leaves (T-AL); Textile wastewaters; Methylene blue (MB); Salts; central Composite design (CCD); Batch; dynamic; Manganese dioxide (MnO₂); Regeneration

Table des matières

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
Résumé.....	iv
Abstract	v
Liste des abréviations.....	ix
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xii
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction	3
II. L'activité textile et l'eau.....	3
II.1. Généralité sur l'industrie textile	3
II.1.1 Etapes principales du processus de l'industrie textile	4
II.1.2. Industrie textile et Secteur économique	6
II.2. Eau dans l'industrie textile	7
II.2.1. Consommation d'eau dans l'industrie textile	7
II.2.2. Pollution de l'eau dans l'industrie textile	8
II.3. Effluents textiles : toxicité et normes de rejet	10
II.3.1. Impacts des rejets textiles sur l'écosystème	10
II.3.2. Normes et législation à l'échelle du Maroc	12
II.4. Méthodes de traitement des eaux usées de l'industrie textile.....	13
II.4.1. Traitement physique	14
II.4.2. Traitement chimique : Oxydation chimique.....	15
II.4.3. Traitement biologique	16
II.4.4. Traitement physico-chimique.....	17
III. Adsorption et adsorbants alternatifs	18
III.1. Présentation générale de l'adsorption.....	18
III.1.1. Définition.....	18
III.1.2. Types d'adsorption	19
III.1.3. Mécanisme.....	19
III.1.4. Paramètres influents	20
IV. Conclusion.....	25

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Introduction	27
II. Matériaux utilisés pour l'étude.....	27
II.1. Matériaux adsorbants	27
II.1.1. Les feuilles d'artichaut	27
II.1.2. Dioxyde de manganèse extrait.....	29
II.1.3. Charbon actif.....	30
II.2. Réactifs.....	31
II.2.1. Bleu de méthylène.....	31
II.2.2. Sels	31

II.3. Solvants	32
II.4. Solution adsorbat.....	33
II.4.1. Eau textile polluée synthétique.....	33
II.4.2. Eau polluée textile chargée (synthétique).....	33
II.4.3. Rejet textile.....	33
III. Méthode de préparation des FA-T : Traitement chimique des feuilles d'artichaut brutes	34
III.1. Méthodes d'analyses des échantillons.....	35
III.1.1. Méthodes de caractérisation des matériaux solides : adsorbants.....	35
III.1.2. Méthode d'analyse des eaux polluée.....	38
III.2. Optimisation de l'étude d'adsorption par les plans d'expériences	42
III.2.1. Présentation générale : définition ; objectifs ; plans et logiciels	42
III.2.2. Méthodologie de traitement de données expérimentales.....	45
III.2.3. Exploitation des résultats.....	45
III.2.3.3. Probabilité P	46
III.2.3.4. Profileur de prévisions.....	46
III.3. Procédures expérimentales	46
III.3.1. Etude paramétrique du traitement des eaux polluées synthétique et réelles.....	46
III.3.2. Etude paramétrique du traitement des eaux usées réelles textiles	48
III.3.3. Etude de la cinétique de l'adsorption	49
III.3.4. Etude des isothermes d'adsorption.....	55
III.3.5. Etude thermodynamique.....	56
III.3.6. Etude paramétrique de la régénération	56

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Introduction	59
II. Caractérisation des feuilles d'artichaut avant et après traitement	59
II.1. Analyse qualitative	59
II.1.1. Diffraction des rayons X	59
II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	60
II.2. Analyse morphologique	61
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II.3. Analyse quantitative.....	62
II.3.1. pH du point de zéro charge (pH_{pzc}).....	62
II.3.2. Surface spécifique.....	62
II.3.3. Dosage des groupements fonctionnels.....	63
II.3.4. Porosité	63
II.3.5. Test de lixiviation d'adsorbant	64
III. Traitement d'un rejet synthétique via adsorption sur FA-T	66
III.1. Etude paramétrique de l'adsorption du BM sur le FA-T : méthodologie de surface de réponse (MSR).....	66
III.1.1. Adsorption du BM sur les FA-T en mono-système.....	66
III.1.2. Adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels	69
III.2. Cinétique d'adsorption du BM sur FA-T en absence et en présence de(s) sel(s)	74
III.2.1. En système statique	74
III.2.2. En système dynamique	78
III.3. Isotherme d'adsorption du BM sur les FA-T en absence et en présence de(s) sel(s).....	81
III.4. Thermodynamique d'adsorption du BM sur les FA-T en absence et en présence de(s) sel(s).....	82
III.5. Mécanisme d'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de(s) sel(s)	83
III.6. Etude comparative entre les performances de MnO_2 et les FA-T pour traiter une eau textile polluée chargées	85
III.6.1. Etude paramétrique pour l'adsorption du BM par MnO_2	86

III.6.2. Comparaison.....	87
IV. Traitement de finition des eaux de décharge d'une industrie textile par adsorption via les FA-T ..	87
IV.1. Suivi de la qualité des eaux de décharge de la station de traitement des eaux polluées (STEP) d'une industrie textile.....	87
IV.2. Détermination des conditions optimales du traitement de finition des eaux textiles rejetées par bio-sorption sur des feuilles d'artichaut traitées (FA-T).....	89
IV.2.1. Validation du modèle	89
IV.2.2. Profileur de prévision.....	90
IV.3. Cinétique d'adsorption des différents polluants étudiés durant le traitement de finition	91
IV.3.1. Système statique.....	91
IV.3.2. Système dynamique	94
IV.4. Comparaison des performances.....	99
IV.4.1. Comparaison entre le traitement en système statique et dynamique	99
IV.4.2. Comparaison entre la quantité adsorbée maximale des FA-T et celle des différentes catégories des adsorbants <i>low-cost</i>	99
IV.4.3. Comparaison entre les performances des FA-T et du charbon actif.....	103
IV.5. Mécanisme réactionnel d'adsorption.....	104
V. Régénération des FA-T	105
V.1. Régénération des FA-T après traitement de rejet synthétique	105
V.1.1. Optimisation	105
V.1.2. Récapitulation et comparaison.....	121
V.1.3. Cycle de régénération	122
V.2. Régénération des FA-T après traitement d'eau de décharge d'une industrie textile	123
V.2.1. Détermination des conditions optimale de régénération des FA-T après traitement de finition avec Ethanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et Eau distillée	123
V.2.2. Cycle de régénération	134
VI. Conclusion	134
Conclusion générale.....	137
Références bibliographiques	140
Annexes.....	160

Liste des abréviations

APV	Alcool polyvinylique
BM	Bleu de méthylène
CA	Charbon actif
CaCl₂	Chlorure de calcium
CAG	Charbon actif granulaire
CAP	Charbon actif en poudre
CC	Plan composite centrée
CCA	Carbone de coque d'arachide
CMC	Carboxyméthylcellulose
CO	Dioxyde de carbone
CO₂	Dioxyde de carbone
Cu (II)	Ions cuivreux/ ions du cuivres (Cu ²⁺)
DBO₅	Demande biologique en oxygène au bout de 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
FA-B	Feuilles d'artichaut brutes
FA-T	Feuilles d'artichaut traitées
MEB	microscopie électronique à balayage
MES	Matière en suspension
MnO₂	Dioxyde de manganèse
MO	Matière organique
MRSL	Liste des substances soumises à des restrictions de fabrication (Manufacturing Restricted Substances List)
MSR	Méthodologie de surface de réponse
NaCl	Chlorure de sodium
NaCO₃	Carbonate de sodium
NaHCO₃	Bicarbonate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na₂SiO₃	Silicate de sodium
Na₃PO₄	Phosphate de sodium
NO₂	Dioxyde d'azote
NO₃⁻	Nitrate
NTK	Azote total Kjeldahl
PCB	Polychlorobiphényles
PCCC	Paraffines chlorés à chaîne courte
pH	potentiel d'hydrogéné
pH_{pzc}	pH de point de zéro charge
S₂⁻	Sulfure
SO₄	Sulfate
TSD	Total des solides dissous
VLR	Valeurs Limites de Rejet
VLSR	Valeurs Limites spécifiques de rejet
SO₄	Sulfate
ZDHC	Rejet zéro rejet de produits chimiques dangereux (<i>Zero Discharge of Hazardous Chemicals Rejet</i>).

Liste des figures

Figure 1 : Produits chimiques rejetés dans les eaux usées [42]	9
Figure 2 : Processus général du traitement des eaux usées	14
Figure 3: Mécanisme de l'adsorption [74]	20
Figure 4: Plante d'artichaut [144]	28
Figure 5: Principales étapes de traitement au sein de la station d'épuration des eaux polluées de l'industrie textile étudiée.....	34
Figure 6 : Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan composite centré à 3 Facteurs.	44
Figure 7: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs	44
Figure 8: Schéma du principe de l'adsorption sur colonne des FA-T	52
Figure 9 : Diffractogrammes des FA-B et FA-T	59
Figure 10 : Spectres IR des FA-B et FA-T.....	60
Figure 11 : Images MEB des FA-B (a) et FA-T (b).....	61
Figure 12 : pH du point de charge zéro pour les FA-T	62
Figure 13 : Profileur de prévision des conditions optimales de l'adsorption du BM sur FA-T....	67
Figure 14 : Spectre IR du BM et FA-T avant adsorption et après adsorption du BM	68
Figure 15 : Profileur de prévision des conditions optimales de l'adsorption du BM en présence de NaCl, CaCl ₂ et FeCl ₃	73
Figure 16 : Images des solutions du BM (sans sel) (a); BM avec NaCl (b) ; BM avec CaCl ₂ (c) et BM avec FeCl ₃ (d) avant et après adsorption sur FA-T dans des conditions de fonctionnement optimales	74
Figure 17 : Cinétique d'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de sels (séparément et en mélange).....	74
Figure 18 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour BM/FA-T, (BM + Sel(s) / FA-T et (BM ; Σ Sels) / FA-T	77
Figure 19: Courbe de percée de l'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de sels (séparément et en mélange).....	79
Figure 20 : Mécanisme de l'adsorption du BM (a) seul et (b) présence de sels	85
Figure 21 : Profileur de prédiction des conditions optimales d'adsorption du BM sur MnO ₂	87
Figure 22: Profileur de prévision des conditions optimales pour le traitement de finition par biosorption sur les FA-T en utilisant CC	91
Figure 23 : La variation de la quantité adsorbée de la MO et Cu (II) sur les FA-T en fonction du temps dans un système statique: (a) regroupés dans le même graphique (b) Cu (II) dans un graphique individuel.....	92
Figure 24 : Tracés des modèles cinétiques pour l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T dans le système statique : Modèle du pseudo premier ordre (a) Modèle du pseudo deuxième ordre (b) et Modèle de diffusion intra-particulier (c).....	93
Figure 25 : Courbe de percée des principaux polluants (MO et Cu (II)) pour les eaux textiles traitées par adsorption [186].....	95

Figure 26 : Modélisation cinétique de l'adsorption de la MO et du Cu (II) sur les FA-T modèle Thomas (a), modèle Yoon-Nelson (b) et modèle Adams Bohart (c)	97
Figure 27 : Valeurs de DCO (a), conductivité (b) et Cu (II) (c) dans les eaux rejetées avant et après traitement par FA-T et charbon actif ainsi que la limite de rejet pour chaque paramètre.....	103
Figure 28 : Mécanisme d'adsorption du MO et Cu (II) par les FA-T.....	105
Figure 29 : Graphes des valeurs observés en fonction des valeurs prévues pour la régénération des FA-T par Ethanol-Eau, HCl, NaOH, NaCl et Eau distillée en termes de ré-adsorption du BM, (BM ; NaCl), (BM ; CaCl ₂), (BM ; FeCl ₃) et (BM ; Mélange)	111
Figure 30 : Profileur de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau (a), HCl (b), NaOH (c), NaCl (d) et eau distillée (e) dans les différents systèmes étudiés.....	119
Figure 31 : Cycle de la régénération des FA-T après traitement du BM, BM ; NaCl, BM ; CaCl ₂ , BM ; FeCl ₃ ; BM ;Mélange de sels.....	122
Figure 32 : Graphes des valeurs observés en fonction des valeurs prévues pour la régénération des FA-T par l'éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et l'eau distillée en termes de ré-adsorption du MO (a), Cu (b) réduction de la conductivité (c).....	126
Figure 33 : profileur de la régénération des FA-T par éthanol-Eau, HCl, NaOH, NaCl et eau distillée dans les différents systèmes étudiés	133
Figure 34: Cycles de régénération des FA-T avec HCl (a) et Ethanol-eau pour le retraitement de la DCO, du Cu(II) et de la conductivité	134

Liste des tableaux

Tableau 1 : Consommation spécifique de l'eau pour la teinture des tissus [33]	7
Tableau 2 : Consommation de l'eau et des produits chimiques dans les principales sections de transformation de l'industrie textile [26]	7
Tableau 3 : Valeurs limites spécifiques de rejet des industries de textile [64]	13
Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	19
Tableau 5 : Présentation de quelques variétés des feuilles d'artichaut et leur description [145] ..	28
Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse [155-156]	30
Tableau 7: Principales caractéristiques physico-chimique du BM	31
Tableau 8: Sels utilisés pour la préparation de l'eau polluée synthétique	32
Tableau 9: Caractéristiques des éluants utilisés pour la régénération des FA-T après adsorption	33
Tableau 10 : Caractérisation physico-chimique des eaux brutes et rejetées (déchargées) sur lesquels les expériences d'adsorption seront effectuées	34
Tableau 11 : Domaine expérimental de l'adsorption du BM seul sur FA-T	47
Tableau 12: Domaine expérimental de l'adsorption du BM sur FA-T en présence des sels.....	47
Tableau 13: Domaine expérimental (CC) de l'adsorption du BM sur MnO ₂ dans une eau textile chargée en colorant et sel	47
Tableau 14: Domaine de plan composite centré pour le traitement de finition des eaux textiles rejetées par biosorption sur les FA-T	48
Tableau 15: Modèles cinétiques pour les systèmes statiques et dynamiques	54
Tableau 16: les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich	55
Tableau 17: Domaine expérimental de la régénération des FA-T par les éluants (l'éthanol-eau; HCl; NaOH et NaCl).....	57
Tableau 18: Domaine expérimental de la régénération des FA-T par de l'eau distillée.....	57
Tableau 19: Les équations de rendement de l'efficacité de régénération en terme ré-élimination d'un polluant i ou dans un système y (ER _i).....	57
Tableau 20: Quantification des groupements de surface du FA-T (mmol. g ⁻¹) par dosage du Boehm	63
Tableau 21 : Valeurs de porosité de différents <i>low-cost</i> adsorbants	64
Tableau 22 : Dosage du totale des solides en suspension (MES), de la matière organiques (DCO) et les minéraux (conductivité électrique) lixivié de FA-Bet FA-T	65
Tableau 23 : Matrice expérimentale du plan composite centré ainsi que le rendement d'adsorption du BM (R _{BM} (%)) sur les FA-T	66
Tableau 24 : Résumé de l'ajustement pour l'adsorption du BM sur les FA-T à l'aide du CC	67
Tableau 25: Analyse de la variance pour l'adsorption du BM sur FA-T en utilisant CC.....	67
Tableau 26: La matrice expérimentale du CC et l'efficacité d'adsorption du BM en présence de sels	69
Tableau 27 : Résumé de l'ajustement pour l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels à l'aide de CC	69
Tableau 28: Analyse de la variance pour l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels en appliquant le CC.....	70

Tableau 29: Estimation des paramètres de l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels	71
Tableau 30: Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur les FA-T dans un système différent	76
Tableau 31: Paramètres cinétiques des différents étapes de la diffusion intra-particulaire pour BM / FA-T, (BM; Sel) / FA-T et (BM; Σ Sels) / FA-T.	78
Tableau 32 : Constants cinétique de l'adsorption du BM en présence et absence de sels dans un système continu	80
Tableau 33: Paramètres des tracés d'isothermes d'adsorption pour (BM / FA-T), (BM ; NaCl / FA-T), (BM ; CaCl ₂ / FA-T), (BM; FeCl ₃ / FA-T) et (BM; Σ Sels / FA-T).	82
Tableau 34: Paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorption du (BM/FA-T), (BM;NaCl / FA-T), (BM;CaCl ₂ /FA-T), (BM;FeCl ₃ /FA-T) et (BM; Σ Sels/FA-T)	83
Tableau 35: Constants d'ajustement du modèle	86
Tableau 36: Paramètres du CC pour le système (BM / MnO ₂)	86
Tableau 37: Les valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques des eaux brutes et rejetées collectées sur 30 jours et leurs limites légales de rejet correspondantes [64;163]	88
Tableau 38: Matrice du plan composite centré pour le traitement par adsorption sur les FA-T des eaux de décharge par une industrie textile	89
Tableau 39: Résumé de l'ajustement pour le traitement de finition par adsorption sur les FA-T à l'aide de CC	90
Tableau 40: Constantes cinétiques pour l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T dans un système discontinu	93
Tableau 41: Constantes cinétiques des trois modèles dynamiques de l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T	98
Tableau 42: Quantité maximale adsorbée de différentes catégories d'adsorbants bon marché pour l'élimination de la DCO	101
Tableau 43: Quantité maximale adsorbée de différentes catégories d'adsorbants à faible coût pour l'élimination du Cu (II)	102
Tableau 44: Coefficients d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés	113
Tableau 45 : Estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par l'eau distillée en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés	114
Tableau 46 : p-valeurs des termes (facteur(s) et leurs interactions) pour l'étude de l'efficacité de la régénération des FA-T par éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption du BM dans les différents	116
Tableau 47: p-valeurs d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par eau distillé en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés	117
Tableau 48: Paramètres optimales ainsi que les rendements d'efficacité de la régénération correspondante pour les différents éluant utilisées pour ré-adsorption du BM sur les FA-T	122
Tableau 49: Coefficients d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption de MO, du Cu (II) et de conductivité	127
Tableau 50 : Estimations des termes relatives à l'efficacité de la régénération des FA-T par de l'eau distillée en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité	128

Tableau 51 : p-valeur des termes relatifs à l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité	130
Tableau 52 : p-valeur des termes relatifs à l'efficacité de la régénération des FA-T par de l'eau distillée en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité	131
Tableau A1. 1: Différentes sources d'eaux usées dans une usine de traitement de teinture et de finition textile [43].....	160
Tableau A1. 2 : Caractéristiques typiques d'un l'effluent textile non traité [44].....	161
Tableau A2. 1 : Matrice expérimentale du plan composite centré d'adsorption du BM (R_{BM}) (%) sur les FA-T.....	163
Tableau A2. 2 : La matrice expérimentale du CC du BM en présence de sels.....	163
Tableau A2. 3 : Matrice du plan composite centré pour le traitement par adsorption sur les FA-T des eaux de décharge par une industrie textile.....	164

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les rejets industriels liquide de l'activité textile par voie humide constituent un problème majeur pour l'écosystème [1]. Différents traitements ont été mis en œuvre pour l'épuration de ce type d'eaux usées [2]. L'objectif essentiel est l'application des traitements capables d'éliminer complètement la couleur, ainsi que le mélange complexe des autres matières polluantes de manière à produire une eau respectant la réglementation en vigueur [3]. Mais avec l'augmentation des exigences en termes de protection environnementale, l'adjonction de procédés tertiaires et /ou de finition aux installations existantes est devenue primordiale [4-6].

Afin de réduire l'impact de cette pollution, de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, plusieurs techniques de dépollution ont été développées durant ces dernières années. Ces techniques peuvent être soit chimiques, physiques, biologiques ou une combinaison [7-9]. Mais la plupart d'entre elles présentent des inconvénients liés à leur coût élevé, la nécessité d'ajout de produits chimiques et l'élimination incomplète des polluants. Le choix de la technique utilisée dépend de son coût ainsi que de la pollution à traiter [10-11].

L'adsorption sur des solides poreux reste la technique physico-chimique la plus couramment employée et l'un des processus les plus efficaces pour l'élimination des polluants en solution aqueuse [12-13]. Elle présente des avantages par rapport aux autres méthodes en raison de sa conception simple et de son faible coût. Elle est considérée comme une alternative des traitements biologiques et chimiques traditionnels [13]. Le traitement par adsorption repose principalement sur l'adsorbant qui constitue l'élément épuratoire. Le charbon actif constitue le matériau de référence dans cette méthode grâce à sa surface spécifique importante et son efficacité d'élimination d'une grande marge de polluants. Pourtant le coût énergétique du charbon, a limité son utilisation et il a poussé les chercheurs à trouver des adsorbants alternatifs moins coûteux, écologiques et ayant une efficacité plus au moins similaire à celle du charbon actif.

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur les déchets agroalimentaires et miniers pour produire des adsorbants à faible coût pour traiter les rejets industriels liquide de l'activité textile. L'objectif de ce travail est d'examiner le pouvoir de rétention des adsorbants précédemment cités vis-à-vis des solutions textiles synthétiques au laboratoire à base du bleu de méthylène et sels ainsi que pour un rejet de décharge d'une industrie textile.

Ce travail comporte trois chapitres, le premier est consacré à un état de l'art sur la composition de la pollution textile, les normes, et les méthodes de traitement ainsi qu'un rappel des bases

théoriques de l'adsorption. Le deuxième chapitre est une compilation des différentes caractéristiques des adsorbants et des adsorbats examinés. Il comporte également les méthodes de caractérisation ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés. En plus de quelques notions de base sur la méthodologie de la recherche expérimentale basée sur les plans d'expériences. Les différents types de ces plans vont être présentés à la fin de ce chapitre. Dans le troisième chapitre, nous entamons les résultats de la modélisation et de l'optimisation par plan d'expérience afin d'extraire les conditions opératoires optimales ainsi que les paramètres les plus influents.

En plus des résultats cinétiques, thermodynamique et d'isotherme pour prédire le mécanisme d'adsorption des différents polluants étudiés, une comparaison de la capacité du support étudié avec le dioxyde de manganèse issue de déchet miniers et le charbon actif commerciale a été réalisée. Une analyse des résultats des différents solvants utilisés pour l'étude de régénération a été effectuée afin de déterminer le meilleur éluant pour la régénération des FA-T qui assure le maximum d'efficacité de retraitement et le plus grand nombre de cycle de réutilisation. Enfin, nous allons terminer par une conclusion, où nous présenterons nos principaux résultats et de nouvelles perspectives.

Chapitre I:
Synthèse bibliographique

I. Introduction

Ces dernières années, le Maroc, comme d'autres pays du bassin méditerranéen, a été confronté à des problèmes de raréfaction des ressources en eaux conventionnelles dues, entre autres, aux changements climatiques que connaît notre planète [14-15]. De ce fait, l'accent est mis sur la gestion rationnelle de l'eau, notamment dans les régions arides et semi-arides [16]. Par conséquent, le recours aux ressources en eaux non conventionnelles, telles que les eaux usées traitées peut constituer une alternative de choix pour pallier à ce déficit hydrique, surtout que la pollution causée par certaines industries telles que l'industrie textile est de plus en plus en hausse avec années [17-18].

Les colorants synthétiques, métaux, sels et matière organiques employés dans l'industrie textile, sont déversés directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable [19]. En plus de leurs effets cancérigènes et génotoxiques, ces polluants rejetés dans l'eau réduisent la pénétration de la lumière et ont un effet négatif sur la photosynthèse des plantes aquatiques. La plupart des polluants utilisés sont stables à la lumière et ne sont pas biologiquement dégradables. De plus, ils sont résistants à la digestion aérobie [20-24].

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur l'industrie textile notamment les différents polluants générés par cette industrie, les normes de rejets marocaines ainsi que l'effet des effluents textiles sur l'écosystème et les méthodes de traitement de ces effluents avec une focalisation sur la méthode d'adsorption. Dans ce chapitre, nous donnerons également un aperçu général sur le phénomène d'adsorption, le mécanisme de la sorption, les paramètres influents et, les différents types d'adsorbants utilisés dans ce cadre.

II. L'activité textile et l'eau

II.1. Généralité sur l'industrie textile

L'industrie textile est l'un des secteurs les plus anciens et les plus importants de l'industrie légère. Elle est chargée de transformer la matière première, comme le coton ou la laine, et de la filer en fil qui sera ensuite utilisé pour créer un tissu. Tous les processus impliqués dans la conversion de la matière première en un produit fini - développement, production, fabrication et distribution de textiles - sont inclus dans l'industrie [25].

II.1.1 Etapes principales du processus de l'industrie textile

II.1.1.1. Production de fibre

La fibre textile est un matériau principalement fabriqué à partir de sources naturelles ou synthétiques. Ce matériau est converti ensuite dans la fabrication de fils et de tissus textiles ; tissés, tricotés, non tissés et tapis [26].

II.1.1.2. Production du fil

Une fois les fibres sont récoltées ou produites, elles s'agglutinent pour former les fils textiles. Cette étape, qui est mécanique, nécessite l'ajout des huiles de filage afin d'augmenter la résistance et la cohésion de la fibre et réduire ainsi le frottement pendant le processus de filage [27].

II.1.1.3. Production du tissu

Le cœur de la fabrication textile est la production du tissu. Les tissus peuvent être créés de nombreuses manières différentes. Les plus courantes étant le tissage, le tricotage ou la production de tissus non tissés. Pour éviter que le fil ne se brise pendant ces processus, il est important de le renforcer et de réduire le frottement. Des produits chimiques du dimensionnement, des lubrifiants (tricotage), des solvants, des adhésifs, des liants (non-tissés) sont donc ajoutés [27].

II.1.1.4. Processus de prétraitement

Quel que soit les substrats fibreux, y compris la fibre / fil, le tissu, le vêtement, le textile technique, etc., il peut nécessiter une série de traitements chimiques pour réduire la teneur des contenus indésirables de la fibre. Le choix de tout procédé de prétraitement, sa composition et sa méthodologie dépendent des exigences d'utilisation finale du produit textile [28].

Un processus de prétraitement est généralement nécessaire pour introduire des ajouts de valeur importants dans un substrat textile, notamment pour :

- Éliminer le contenu indésirable dans la masse des fibres utilisés, y compris la poussière, les matières colorantes, les huiles indésirables, les peluches, les déchets, etc.
- Conférer le niveau voulu de propriété de fibre pour le traitement ultérieur du substrat textile. La propriété de fibre exigée/voulue peut inclure la blancheur du tissu, son pouvoir absorbant, sa douceur, sa résistance, son poids, sa largeur...etc.

Les procédés de prétraitement réalisés dans l'industrie textile conventionnelle sont le dimensionnement (en: *sizing*), le désencollage (en: *desizing*), le récurage (en: *scouring*), le

blanchiment, la mercerisation (en: *mercerization*), le lavage et la thermo-fixation (en : *heat setting*) [28].

II.1.1.5. Processus de coloration

La teinture, l'impression et le revêtement sont les processus de coloration pour produire de beaux motifs et des effets de couleur sur les textiles. L'impression et le revêtement sont limités à la coloration de surface et peuvent être appliqués à la plupart des types de fibres, tissus naturels et synthétiques. Environ 10000 colorants et pigments différents sont utilisés industriellement dans le monde [29].

La teinture est l'effet de coloration sur toute la section transversale de la fibre. Cet effet peut être produit sur toute forme de substrat textile, y compris la fibre / fil, le tissu, le vêtement et les articles vestimentaires. Cependant, tout colorant convient à un type particulier de fibre pour la teinture.

La teinture du substrat textile est effectuée en utilisant des colorants de classe, réactif, direct, soufre, cuve, pigment, acide et dispersé, en fonction de la compatibilité du système colorant-fibre.

La méthode de teinture utilisée peut être continue, semi-continue et discontinue. La technique de teinture continue est utilisée pour une production à grande échelle dans l'industrie.

La fixation du colorant dans le tissu ou le vêtement doit offrir une résistance et une durabilité contre le lavage, la chaleur, les produits chimiques, le savonnage, le frottement, la lumière du soleil, etc [29].

II.1.1.6. Processus de finition spécial

Des effets de finition spéciaux sont nécessaires dans les fibres textiles. Les attributs fonctionnels des fibres textiles sont limités. Les produits textiles doivent présenter une variété d'effets sur les performances pour l'utilisation finale. Les récupérateurs des plis, le retardateur de flamme, l'hydrofuge, l'antibactérien, l'antistatique, les anti-mites, l'adoucissant et les constructeurs à la main sont les effets de finition spéciaux qui peuvent être produits dans le textile.

De manière classique, une finition spéciale est réalisée après la coloration du textile ; cependant, l'innovation a montré la possibilité d'effectuer une finition spéciale avant la coloration et une finition spéciale en combinaison avec le processus de coloration. Les séquences de traitement alternées de finition et de coloration peuvent offrir les effets de finition et/ou de coloration améliorés [30].

II.1.1.7. Fabrication, transport et vente

Cette étape commence lorsque le tissu, à la couleur et les propriétés souhaitées, est transformé en produits finis tels que les pulls, les jeans, les chaussures ou autres articles spéciaux tels que les tapis, les meubles ou les sièges de voiture. L'étape de fabrication comprend des processus tels que la coupe, la couture et l'ajout de boutons et de fermetures à glissière, par exemple. Dans certains cas, la teinture et l'impression des vêtements finis, avec le tissu uniquement prétraité, se produisent à cette étape.

La préparation au transport nécessite, la protection contre les moisissures pendant le transport et le stockage. Cette opération se fait principalement à l'aide de biocides, notamment le diméthyl fumarate, l'oxyde d'éthylène, le bromure de méthyle, le 1,2 dichloroéthane, le phosphine, le dichlorométhane et le fluorure de sulfuryle [31].

II.1.2. Industrie textile et Secteur économique

L'industrie textile occupe une place importante dans la production des produits nécessaires à la satisfaction des besoins personnels. Les produits textiles sont utilisés dans la fabrication de vêtements et de chaussures et dans d'autres secteurs tels que l'industrie du meuble et la construction de machines.

L'industrie textile a aussi une contribution dans le développement économique des pays. Au niveau du Maroc, le secteur textile représente un secteur stratégique au sein de l'activité industrielle nationale par sa contribution aux agrégats du secteur (27% des emplois et 7% de la valeur ajoutée industrielle dans l'année 2014). En vue de tirer meilleur profit de ses potentialités et d'y asseoir une croissance pérenne, l'état marocain a développé une vision globale, intégrant aussi bien l'export que le marché national, un objectif réalisé dans le cadre du Plan d'Accélération Industrielle 2014-2020. Un appui soutenu est particulièrement porté à l'émergence d'un amont textile compétitif et innovant, afin de drainer davantage d'Investissement direct à l'étranger (IDE), notamment chinois, et de développer des partenariats gagnants-gagnants.

L'augmentation de la population et des exigences augmentent le taux de production aussi la contribution économique tend vers s'agrandir ce qui indique plus de consommation et de pollution d'eau [32 ; 33].

II.2.Eau dans l'industrie textile

II.2.1. Consommation d'eau dans l'industrie textile

L'industrie de la teinture et de la finition des textiles est une industrie gourmande en eau utilisant de grandes quantités d'eau douce comme eau du procédé. L'utilisation spécifique d'eau peut aller de 25 à 180 L / kg de tissu. Une grande partie de l'eau est utilisée dans la teinture du coton en comparaison avec les tissus synthétiques, comme le montre le tableau 1. L'eau est utilisée pour nettoyer la matière première et pour de nombreuses étapes de rinçage pendant toute la production [33].

Tableau 1 : Consommation spécifique de l'eau pour la teinture des tissus [33]

Tissu	Consommation spécifique en eau (L/kg)
Tissu cellulosique	100 – 120
Fibre synthétique, fil et tissu	25 – 70
Fibre de polyester grise	30 – 40
Fibre acrylique	25 – 30
Fibre de viscose grise	70 – 80
Fibre de coton grise	100 – 140
Laine brute	40 – 50
Fibre de laine récurée	80 – 100
Fil de coton gris	70 – 80
Tissu en coton gris	150 – 180
Tissu en coton polyester gris	100 -120

Sur la totalité de l'eau utilisée dans les installations de teinture et de finition par voie humide, près de 72% de l'eau utilisée est une eau du procédé qui finit ensuite comme eaux usées [26]. Le tableau 2 montre un pourcentage estimé de la consommation de l'eau et de produits chimiques dans les principales sections de transformation du textile.

Tableau 2 : Consommation de l'eau et des produits chimiques dans les principales sections de transformation de l'industrie textile [26]

Procédés	Consommation en eau (%)	Consommation en produits chimiques (%)
Production du fil	2	22
Production du tissu	10	12
Traitement humide (teinture / impression / finition)	86	65
Production des vêtements	2	1
Total	100	100

II.2.2. Pollution de l'eau dans l'industrie textile

II.2.2.1. Colorants dans l'industrie textile

L'une des principales sources de problèmes graves de pollution dans le monde est l'effluent de l'industrie textile contenant des colorants synthétiques et d'autres produits chimiques auxiliaires. L'industrie de la teinture et de la finition des textiles est le plus grand utilisateur de l'industrie commerciale des teintures et pigments avec 14,5 milliards de dollars américains, qui devraient atteindre 42 milliards de dollars américains d'ici 2021 selon certaines études de marché [34-36]. L'industrie textile, à son tour, dépend de la croissance démographique et des dépenses privées du consommateur. L'industrie mondiale du prêt-à-porter est une industrie de 445 milliards de dollars américains [37].

Depuis la découverte des colorants synthétiques en 1856, plus de 10 000 colorants textiles sont fabriqués aujourd'hui avec une production annuelle de plus de 700 000 tonnes [38]. 30% de ces colorants sont utilisés à plus de 1 000 tonnes par an. Étant donné que 50 à 95% seulement des colorants utilisés sont fixés sur le tissu, environ 280 000 tonnes sont rejetées chaque année soit dans les stations d'épuration des eaux usées, soit directement dans l'environnement [39 ; 40].

Bien que certains de ces colorants et produits chimiques auxiliaires sont biodégradables et sont absorbés dans la biomasse, beaucoup ne le sont pas, y compris les produits chimiques appartenant à l'une des classes de colorants les plus fréquemment utilisées connues sous le nom de colorants azoïques. Ces derniers représentent 70% en poids de tous les colorants utilisés dans le monde [41].

II.2.2.2. Effluents de l'industrie textile

La Banque Mondiale estime que 17 à 20% de la pollution industrielle de l'eau provient de la teinture et du traitement de finition des tissus [34]. Les eaux usées textiles sont un mélange de nombreux composés différents constitués de fibres et de peluches, riches en colorants et en produits chimiques, de sels comme le chlorure et le sulfate de sodium, les alcalis contribuant à l'élévation du pH, des composés organiques biodégradables, des composés récalcitrants aromatiques (composés organiques persistants) et composés hétérocycliques, des huiles et des graisses, des hydrocarbures, de métaux lourds dangereux, des surfactants, des composés anioniques et des composés volatils. La figure 1 montre la répartition des eaux usées typiques. Alors que les sels représentent près de 50% de l'effluent et contribuent au total élevé de solides

dissous, d'autres contribuent à la demande biologique en oxygène (DBO) et à la demande chimique en oxygène (DCO).

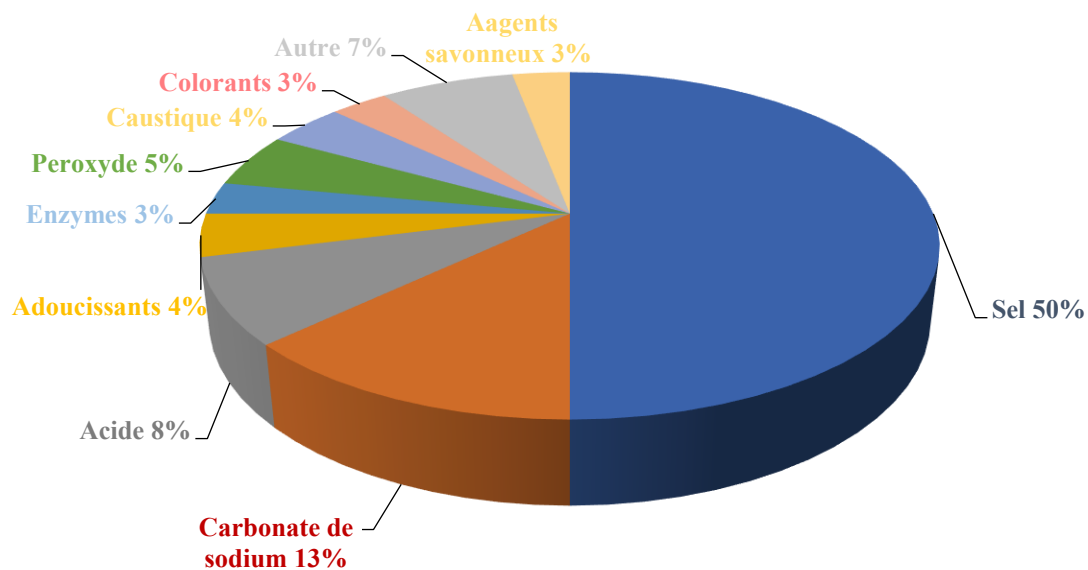


Figure 1 : Produits chimiques rejetés dans les eaux usées [42]

De nombreuses sources des eaux usées peuvent être trouvées dans l'usine de l'industrie textile, (tableau A1.1, Annexe 1) [43]. L'effluent peut être séparé en fonction du degré de pollution en faible, moyen et élevé. Il est déterminé à partir de la concentration des différents polluants présents dans l'eau polluée non traitée (tableau A1.2, Annexe1) [44].

L'eau de refroidissement à passage unique sans contact et le condensat de vapeur ne nécessitent généralement aucun traitement supplémentaire et peuvent être réutilisés. Les contaminants à concentration moyenne, comme la purge de la chaudière et la purge de la tour de refroidissement, peuvent être réutilisés après un certain prétraitement initial pour éliminer le total des solides dissous (TSD), les solides en suspension et l'élimination de l'huile et de la graisse, etc., ou après le refroidissement de la purge de la chaudière pour réduire la température. La purge de la chaudière et l'excès de condensat de vapeur sont fréquemment utilisés pour compléter la tour de refroidissement. Les concentrations élevées de contaminants proviennent principalement des eaux usées du procédé. Ceux-ci contiennent une large gamme de produits chimiques en fonction du processus qui nécessite une évaluation minutieuse du type de contaminant, de leur concentration, de leur débit et de leur degré de biodégradabilité. En effet, une concentration aussi faible que 1 mg / L de colorants, à titre d'exemple, rejetée dans l'eau peut donner naissance à une eau colorée qui affecte la qualité esthétique et la transparence des plans d'eau, ce qui impacte la photosynthèse. Une DBO et une DCO élevées contribuent également à de faibles concentrations d'oxygène dans

les plans d'eau et, dans l'ensemble, ont un impact négatif sur la vie aquatique des plans d'eau. Les acides et les alcalis créent des milieux du pH bas ou élevé. Des colorants ont une faible fixation sur le tissu et certains sont difficiles à dégrader par les procédés de traitement conventionnels. Certains colorants azoïques ont de longues demi-vies, se bioaccumulent dans la chaîne alimentaire et une minorité entre eux sont considérés comme cancérigènes [41 ; 45 ; 46].

De même, un groupe de produits chimiques dangereux - collectivement appelés « produits chimiques toxiques », identifiés pour la première fois par Greenpeace dans un rapport connu sous le nom de Dirty Laundry - sont interdits dans les utilisations par les grandes marques de vêtements et de chaussures, compte tenu de leurs risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement [47]. Ceux-ci peuvent encore être existants sous forme d'impuretés dans les formulations et leur élimination ou la recherche de substituts appropriés est un objectif majeur pour l'industrie. Des exemples sont les alkylphénols et leurs éthoxylates (APEO), les hydrocarbures aromatiques chlorés, les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC), les retardateurs de flamme halogénés, les solvants chlorés, les métaux lourds (cadmium, mercure et plomb), le chrome hexavalent, les composés organostanniques...etc.

II.3.Effluents textiles : toxicité et normes de rejet

II.3.1. Impacts des rejets textiles sur l'écosystème

II.3.1.1. Santé humaine

Les rivières et les plans d'eau situés à proximité des zones industrielles textiles sont les principaux récepteurs des effluents non traités rejetés par ces industries, constituant un danger pour les populations qui vivent aux alentours de ses usines. Citons l'exemple du Bangladesh, des études récentes ont trouvé que les industries textiles situées près de la rivière Shitalakkhya rejettent dans celle-ci leurs colorants non traités contenant des métaux lourds [48]. En consommant et en utilisant cette eau polluée pour le bain, la lessive et les travaux ménagers, les marginaux vivant sur les rives de la rivière Shitalakkhya, en particulier les enfants, sont sujets des différents types de maladies associées à la pollution, à savoir : nausées, plaies cutanées, irritation des voies respiratoires [49], typhoïde, dysenterie, choléra, hépatite virale, etc. et, dans les cas graves, de décès [48]. En outre, l'augmentation de la salinité de l'eau causée par l'extraction excessive des eaux souterraines peut provoquer une hypertension artérielle, une maladie cardiaque et une insuffisance cardiaque chez l'homme si l'eau est consommée [50].

II.3.1.2. Impacts sur l'environnement : Relation entre la pollution textile, le réchauffement climatique et la pénurie d'eau

Les industries textiles consomment de grands volumes d'eau pour la production d'une unité de tissu, ce qui peut entraîner l'épuisement des eaux souterraines [51 ; 52]. Ces dernières aident à soutenir les roches et sols sous-jacents ; une fois la nappe phréatique retombe, un tassement progressif des terres peut avoir lieu, phénomène connu sous le nom de la subsidence de terre [53]. L'extraction des eaux souterraines par les industries textiles menace à la fois la qualité et la quantité d'eau potable disponible [54]. Les pluies irrégulières causées par le changement climatique et l'excès d'extraction d'eau souterraine peuvent augmenter la salinité de ces eaux ainsi que du sol [55], affectant davantage les écosystèmes aquatiques et réduisant la productivité des cultures et de la vie aquatique. Les effluents des industries textiles à forte concentration en éléments nutritifs peuvent provoquer une eutrophisation qui interfère avec l'approvisionnement en eau potable et de loisirs [56]. La situation pourrait s'aggraver si la pollution continue avec son rythme actuel.

En Bangladesh, par exemple, une étude montre que le volume des eaux usées dans l'industrie textile a augmenté d'environ 49% en conséquence, les MES et les TSD causés par les effluents textiles ont augmenté d'environ 53% et la DBO et la DCO ont augmenté d'environ 50% entre 2011 et 2016. D'après l'extrapolation de ces tendances, on peut prédire que d'ici 2021, les industries textiles produiront 2,4 fois plus d'effluents que celles produites en 2011. L'adoption de technologies améliorées et des options de production plus propres réduira la consommation d'eau et le volume d'effluents pour les industries textiles. Les chercheurs ont signalé que la toxicité du TSD, influencée par la composition ionique de l'eau, peut affecter les poissons et les organismes aquatiques. Des concentrations élevées de TSD (quelques centaines à quelques milliers de ppm) dans l'eau causée par NaCl, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₄ et d'autres ions (K, Li, Mg, Mo...etc.) provenant de l'activité textile peuvent affecter la fertilisation, l'éclosion, la croissance et la longévité des populations de poissons des salmonidés (truite, omble chevalier, saumon, ombres rouges, corégone, etc.) [57]. La mise en œuvre d'une production plus propre réduira les TSD dans les effluents textiles. Des concentrations élevées de DBO et de DCO réduisent la concentration en oxygène dissous dans les eaux, ce qui peut entraîner la mortalité et les changements dans la composition des espèces, à long terme [58]. Les eaux usées non traitées peuvent également entraîner la bioaccumulation de contaminants, à savoir l'accumulation progressive de contaminants organiques ou inorganiques dans les tissus vivants de plantes et d'animaux provenant de leur environnement. La bioaccumulation se produit lorsqu'un organisme absorbe un contaminant plus rapidement que son corps ne peut le décomposer ou l'éliminer. L'eau polluée

peut également entraîner une bioamplification (*Biomagnification*) des contaminants [59]. Le pH des eaux usées textiles varie entre 3,9 et 14 [60]. Un pH élevé tend à faciliter la solubilisation de l'ammoniac, les métaux lourds et les sels, alors qu'un pH bas, tend à augmenter les concentrations de dioxyde de carbone et d'acide carbonique. Un pH inférieur à 4,5 et supérieur à 8,5 peut être mortel pour la vie aquatique [61]. La température des eaux usées textiles peut atteindre 65°C. Une température élevée des effluents peut augmenter la température d'étendue d'eau dans lesquels ils sont évacués et réduisent la quantité d'oxygène dissous, entraînant ainsi une perte de biodiversité. Les plans d'eaux intérieures affectent le climat à l'échelle régionale par l'échange de chaleur et d'eau avec l'atmosphère [62]. En outre, ils jouent un rôle important dans le cycle global du carbone (C) et ont donc un impact potentiel sur le climat aussi [63]. Par conséquent, les effluents textiles non traités qui polluent les plans d'eaux intérieures peuvent contribuer au changement climatique et au réchauffement de la planète. La pollution des eaux souterraines peut affaiblir le rendement de production agricole et la mort de plantes utiles, ce qui peut entraîner l'importation de produits alimentaires et des cultures pour répondre à la demande. Un faible rendement et une forte importation augmenteront à la fois l'empreinte d'eau et les empreintes de carbone et affecteront donc le climat et l'écosystème [44].

Afin d'éviter et minimiser ses impacts, la mise en place d'un cadre législative et normative a été mise en place.

II.3.2. Normes et législation à l'échelle du Maroc

L'eau est utilisée dans presque toutes les activités humaines, domestique aussi bien qu'industriel. Elle est essentielle pour toute forme de vie sur notre planète et mérite donc d'être protégée adéquatement. Les ressources naturelles en eau au Maroc sont parmi les plus faibles au monde. En effet, le potentiel des ressources en eau naturelle est évalué à 22 milliards de m³ par an, soit l'équivalent de 700 m³/habitant/an, communément admis comme seuil critique indiquant l'apparition d'une pénurie et d'une crise latente de l'eau. A cette limitation des ressources en eau s'ajoute la dégradation de la qualité de l'eau suite à l'augmentation de la pollution. En vue de maîtriser ces problèmes, un grand nombre de directives, recommandations et propositions ont été développées pour essayer de garantir la protection de cette ressource vitale. Le Maroc a mis en place un arsenal législatif et réglementaire constitué de la loi n° 10-95 sur l'eau et ses textes d'application qui prévoient certaines dispositions réglementaires de déversements liquides. Ainsi pour préserver les ressources en eau et lutter contre la pollution, la loi n°10-95 sur l'eau a instauré deux instruments [64] :

- Instrument autorisation de déversement qui fixe les Valeurs Limites de Rejet (VLR);
- Instrument financier en application du principe pollueur/ payeur.

Les VLR sont fixées par des arrêtés conjoints des départements (Eau, Environnement, Industrie, Intérieur et tout autre département concerné). Ces valeurs sont révisées tous les dix ans ou chaque fois que la protection de la qualité de l'eau l'exige ou l'évolution des technologies le permet [64]. Les Valeurs Limites de Rejet de l'industrie textile ainsi que leur date d'effet sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs limites spécifiques de rejet des industries de textile [64]

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

Afin d'atteindre ces normes et les respecter, différentes méthodes de traitement sont adoptées et mises en place dans les stations d'épuration des eaux usées au sein des industries.

II.4.Méthodes de traitement des eaux usées de l'industrie textile

Comme nous l'avons cité dans les paragraphes précédents, les eaux usées de textiles contiennent un grand nombre de composants complexes, avec des concentrations élevées de substances organiques/ inorganiques, et de colorants [65]. Les principaux objectifs du traitement des eaux usées sont donc :

- Assurer le rejet d'une eau de bonne qualité dans le milieu naturel ;
- Éliminer les polluants le plus efficacement et au moindre coût ;
- Éviter et / ou minimiser les autres impacts environnementaux - création d'odeurs ; émission de gaz et élimination des solides.

Les processus de traitement des eaux usées peuvent être divisés en prétraitement primaire, secondaire et tertiaire, comme le montre la figure 2.

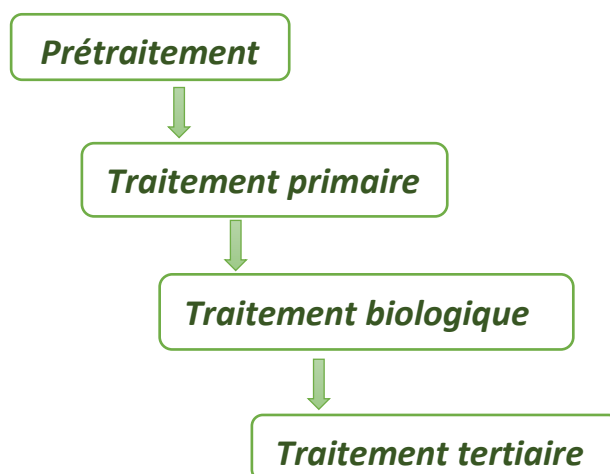


Figure 2 : Processus général du traitement des eaux usées

Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour trouver un moyen économique et efficace pour traiter les eaux usées de teinture des textiles, notamment les procédés physico-chimiques, biologiques, chimiques, procédés de traitement combinés et autres technologies. Ces technologies sont généralement hautement efficaces pour le traitement des eaux usées. Différentes méthodes de l'élimination des colorants et du traitement des effluents textiles sont brièvement expliquées dans les sous-sections qui suivent [66].

II.4.1. Traitement physique

II.4.1.1. Procédé de séparation par membrane

Le procédé de séparation par membrane est la méthode qui utilise les micropores de la membrane pour filtrer et utilise la perméabilité sélective de la membrane pour séparer certaines substances dans les eaux usées. Le processus de séparation par membrane est une nouvelle technologie de séparation avec une haute efficacité de séparation, facile à opérer et ne génère pas de pollution. Actuellement, le procédé de séparation par membrane est souvent utilisé pour le traitement des eaux usées de la teinture principalement à basse pression membranaire, telle que l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la nanofiltration et la microfiltration. L'osmose inverse permet d'éliminer tous les sels minéraux, les colorants réactifs hydrolysés et les auxiliaires chimiques. Il faut noter que plus la concentration en sel dissous est élevée, plus la pression osmotique devient importante ; par conséquent, plus l'énergie requise pour le processus de séparation est importante [67]. La nanofiltration a été appliquée pour le traitement des effluents colorés de l'industrie textile. Dans la plupart des études publiées sur les effluents de teinturerie, la concentration en sels minéraux ne

dépasse pas 20 g / L et la concentration en colorant ne dépasse pas 1,5 g / L. Le traitement de la teinture des eaux usées par nano-filtration constitue l'une des rares applications possibles pour le traitement de solutions contenant des solutions hautement concentrées et complexes [67]. L'accumulation de solides dissous est un problème majeur, ce qui rend impossible de traiter le rejet des effluents dans les flux d'eau. L'ultrafiltration ne peut être utilisée qu'en prétraitement pour l'osmose inverse ou en combinaison avec un réacteur biologique [67]. Les eaux usées textiles contiennent des grandes quantités de la matière organique et inorganique difficilement biodégradables. Actuellement, de nombreuses usines ont adopté le processus de traitement physico-chimique [68]. La technologie de séparation par membrane présente l'inconvénient qu'elle n'est pas promue à grande échelle parce qu'elle a la limite de nécessiter un équipement spécial, aussi à cause de son coût d'investissement élevé et l'encrassement de la membrane...etc, ce qui a poussé divers groupes de recherche d'essayer de développer des technologies économiquement réalisables pour un traitement efficace des effluents de colorants [69].

II.4.2. Traitement chimique : Oxydation chimique

Les opérations chimiques, comme leur nom l'indique, sont celles dans lesquelles se produisent des réactions strictement chimiques. Le traitement chimique repose sur des interactions chimiques entre les contaminants que nous souhaitons éliminer de l'eau et les produits chimiques appliqués et qui permettent soit de séparer les contaminants de l'eau, soit de détruire ou de neutraliser leurs effets nocifs associés. Les méthodes de traitement chimique sont appliquées à la fois en tant que technologies autonomes et en tant que partie intégrante du processus de traitement avec des méthodes physiques [69]. Les opérations chimiques peuvent oxyder le pigment dans les eaux usées d'impression et de teinture, ainsi que le blanchiment des effluents. Actuellement, l'oxydation de Fenton et l'oxydation par l'ozone sont souvent utilisées dans le traitement des eaux usées.

II.4.2.1. Réaction de Fenton

Les processus oxydants représentent une méthode chimique largement utilisée pour le traitement des effluents textiles, où la décoloration de celles-ci est comme principale préoccupation. Parmi les principaux agents oxydants, nous trouvons le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), activé de différentes manières pour former des radicaux hydroxyles, qui sont parmi les agents oxydants les plus puissants capables de décolorer une large gamme de colorants. La première méthode pour activer la formation de radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2 est la réaction Fenton, où le peroxyde d'hydrogène est ajouté à une solution acide ($pH = 2-3$) contenant les ions Fe^{2+} . La méthode de

Fenton est principalement utilisée comme prétraitement des eaux usées résistantes aux traitements biologiques ou / et toxiques pour la biomasse. La réaction est exothermique et devrait avoir lieu à une température supérieure à la température ambiante. Dans les grandes usines, cependant, la réaction est généralement effectuée à température ambiante avec un grand excès de fer et du peroxyde d'hydrogène [70].

II.4.2.2. Oxydation par l'ozone

C'est un traitement très efficace, qui donne une décoloration rapide, et qui peut facilement casser les doubles liaisons présentées dans la plupart des colorants. L'ozonation peut également inhiber ou détruire les propriétés du moussage des agents de surface résiduels et peut oxyder une partie importante de la DCO. De plus, il peut améliorer la biodégradabilité des effluents contenant une fraction élevée des composants non biodégradables et toxiques par la conversion (par oxydation limitée) de polluants récalcitrants en intermédiaires plus facilement biodégradables. Un autre avantage est que le traitement n'augmente ni le volume des eaux usées ni la masse de boues. Généralement, cette méthode nécessite des traitements en amont tels qu'au moins une filtration pour réduire les solides en suspension contenus et améliorer l'efficacité de la décoloration. L'hypochlorite de sodium a été largement utilisé auparavant en tant qu'agent oxydant. Dans les effluents textiles, il accélère l'azo clivage des liens. L'effet négatif est la libération d'amines aromatiques cancérigènes [70].

II.4.3. Traitement biologique

Le processus biologique élimine les matières dissoutes de la même manière que l'auto-épuration mais de manière plus efficace que la clarifloculation. L'efficacité d'élimination dépend du rapport entre la charge organique et la biomasse présente dans le réservoir d'oxydation, de sa température et de la concentration de l'oxygène. La concentration de biomasse peut augmenter, par aération mais il est important de ne pas atteindre l'énergie du mélange qui peut détruire les troupeaux. Normalement, la concentration de la biomasse se situe entre 2500 et 4500 mg /L, l'oxygène environ 2 mg / L avec un temps d'aération allant jusqu'à 24 heures et la demande en oxygène peut être réduite jusqu'à 99%. Selon les différentes demandes en oxygène, les méthodes de traitement biologique peuvent être divisées en traitement aérobie et anaérobie. En raison de la grande efficacité et de la large application du traitement biologique aérobie, il devient principalement essentiel du traitement biologique.

II.4.4. Traitement physico-chimique

Un processus du traitement conventionnel comprend une série de processus unitaires individuels avec la sortie (ou l'effluent) d'un processus devenant l'entrée (influent) du processus suivant. La première étape du traitement est généralement composée de processus physiques. Le traitement physico-chimique des eaux usées est largement utilisé dans les stations d'épurations qui éliminent des fortes concentrations du chrome et des matières en suspension, tandis que l'élimination de la DCO est faible. Les méthodes physicochimiques fréquemment utilisées sont présentées comme suit.

II.4.4.1. Flottation

La flottation produit un grand nombre de microbulles afin de former les substances triphasées d'eau, de gaz et de solides. De l'air dissous sous pression peut être ajouté pour provoquer la formation de bulles minuscules qui s'attacheront aux particules. Sous l'effet de la tension interfaciale, de la flottabilité de la formation de bulles, de la pression hydrostatique et de la variété d'autres forces, la microbulle adhère aux fibres minuscules. En raison de leur faible densité, les mélanges flottent à la surface de sorte que les particules du polluant soient séparées de l'eau. Cette méthode peut donc éliminer efficacement les fibres contenues dans les eaux usées [71].

II.4.4.2. Sédimentation par coagulation floculation

La sédimentation par coagulation-floculation est l'une des méthodes les plus utilisées, en particulier dans le processus de traitement conventionnel. Elle est efficace pour les matières en suspension de type colloïdal de très petite taille, que leur charge électrique empêche leur agrégation. L'ajout dans l'eau de produits électrolytiques tels que le sulfate d'aluminium, le sulfate ferrique, et le chlorure ferrique, donne des ions métalliques hydrolysables ou des polymères organiques hydrolysables (polyélectrolytes) qui peuvent éliminer les charges électriques de surface des colloïdes. Cet effet s'appelle la coagulation. Normalement, les colloïdes apportent des effets de charges négatifs, donc les coagulants sont généralement des coagulants cationiques inorganiques ou organiques (avec une charge positive dans l'eau). Les hydroxydes métalliques et les polymères organiques, en plus de la coagulation, peuvent favoriser l'agrégation des particules en flocons, augmentant ainsi la sédimentation. L'action combinée de la coagulation, de la floculation et de la sédimentation est appelée clarifloculation. La décantation requiert l'immobilité et la vitesse d'écoulement. Ces trois processus nécessitent donc des réservoirs de réaction

différents. Ce processus utilise la séparation mécanique entre matières hétérogène, tandis que la matière dissoute n'est pas bien éliminée (la clarifloculation peut en éliminer une partie par absorption dans les troupeaux). La matière dissoute peut être mieux éliminée par voie biologique ou par d'autres processus physico-chimiques [70].

II.4.4.3. Adsorption

L'adsorption est la méthode physico-chimique la plus utilisée dans le traitement des eaux usées. Elle consiste à mélanger les eaux usées avec un matériau poreux en poudre ou en granulés, tels que le charbon actif et l'argile, ou laisser les eaux usées traverser un lit filtrant composé de matériaux granulaires. Grâce à cette méthode, les polluants présents dans les eaux usées sont adsorbés et éliminés sur la surface du matériau poreux ou du filtre. Les adsorbants couramment utilisés sont le charbon actif, les polymères de silicium et le kaolin. Différents adsorbants ont une adsorption sélective des colorants. Mais jusqu'à présent, le charbon actif reste le meilleur adsorbant des eaux usées de colorant. La coloration /chrominance peut être éliminée à 92,17% et la DCO peut être réduite à 91,15% en série des réacteurs d'adsorption, qui répondent à la norme des eaux usées dans l'industrie textile et peut être réutilisée comme eau de lavage. Puisque le charbon actif a la capacité d'adsorber les colorants, il peut efficacement éliminer les colorants hydrosolubles dans les eaux usées, tels que les colorants réactifs, les colorants basiques et les colorants azoïques. Cependant, il ne peut pas adsorber les solides en suspension et les colorants insolubles. De plus, le charbon actif ne peut pas être utilisé directement dans le traitement des eaux usées d'origine de la teinture des textiles, alors qu'il est généralement utilisé dans les eaux usées contenant moins de colorants en raison du coût élevé de la régénération.

III. Adsorption et adsorbants alternatifs

III.1. Présentation générale de l'adsorption

III.1.1. Définition

L'adsorption est un processus dans lequel une substance (adsorbat), en phase gazeuse ou liquide, s'accumule sur une surface solide. Il repose sur la capacité des matériaux poreux à grandes surfaces à retenir sélectivement les composés à la surface du solide (adsorbant). Il existe deux types d'adsorption ; adsorption physique et chimique [72].

III.1.2. Types d'adsorption

III.1.2.1. Adsorption physique (physi-sorption)

Pour l'adsorption physique, les interactions entre les molécules (adsorbât-adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles (interaction dipolaire), liaison hydrogène ou Van der Waals et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Il n'y a pas d'échange d'électrons entre adsorbant et adsorbat. Parce qu'il n'y a pas d'énergie d'activation nécessaire pour l'adsorption physique, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très court. L'adsorption physique est un processus non spécifique et réversible parce que le lien peut être rompu par des changements de paramètres tels que la température, la pression ou la concentration. L'adsorption physique peut être de deux types : l'adsorption monocouche et l'adsorption multicouche avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [72 ; 73].

III.1.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les propriétés de l'adsorbant sont modifiées. Contrairement à la physisorption, la chimisorption ou adsorption chimique correspond à l'établissement d'un lien direct entre la molécule adsorbée et la surface. L'adsorption est monocouche. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [72].

Le tableau 4 résume les différences qui existent entre les deux types d'adsorption.

Tableau 4 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Relativement basse	Plus élevée
Energie d'adsorption	Faible	Forte
Nature de liaison	Type Van der Waals	Affinité Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile

III.1.3. Mécanisme

Le processus de l'adsorption des molécules de l'adsorbat de la phase liquide en vrac à la surface de l'adsorbant est supposé impliquer les étapes suivantes (Figure 3) :

1. Transfert de masse des molécules de l'adsorbat à travers la couche limite externe vers la particule solide.

2. Les molécules de l'adsorbat se transportent de la surface de la particule aux sites actifs par diffusion.
3. Adsorber les molécules du soluté sur les sites actifs des surfaces intérieures des pores.
4. Une fois la molécule adsorbée, elle peut migrer à la surface du matériau.

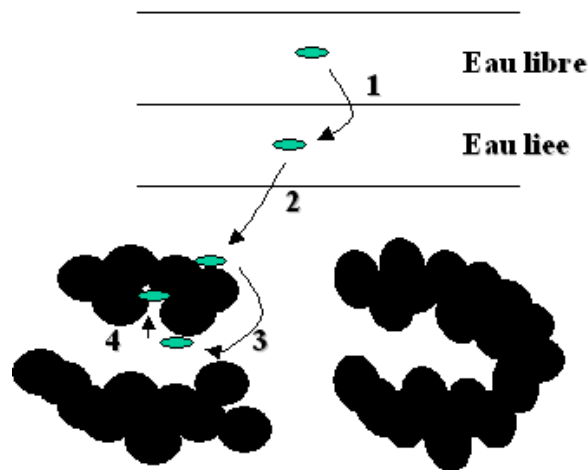


Figure 3: Mécanisme de l'adsorption [74]

III.1.4. Paramètres influents

L'adsorption consiste en un processus complexe, présentant encore des difficultés considérables. La principale difficulté résulte d'un grand nombre de variables impliquées. Ceux-ci comprennent, par exemple, les interactions électrostatiques dispersives et chimiques, les propriétés intrinsèques du soluté, par exemple, la solubilité et la constante d'ionisation, les propriétés intrinsèques de l'adsorbant telle la distribution de la taille des pores, les propriétés de la solution notamment le pH et la température du système [75].

III.1.4.1. Adsorbants

Les matériaux solides utilisés comme adsorbants peuvent prendre une large gamme de variété chimiques et différentes structures de surface géométriques. Cela se reflète dans la gamme de leurs applications au niveau de l'industrie ou au niveau du laboratoire. Les adsorbants peuvent généralement être classés en cinq catégories :

- 1) Matériaux naturels ;
- 2) Matériaux naturels traités pour développer leurs structures et leurs propriétés ;
- 3) Matériaux manufacturés ;
- 4) Biosorbants ;
- 5) Déchets solides agricoles et sous-produits industriels.

Le paragraphe suivant présente quelques exemples pour chaque catégorie.

III.1.4.1.1. Matériaux naturels

-Bauxite: La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle contaminée par de la kaolinite et des oxydes de fer dans des proportions variables, selon le lieu d'origine. Il est largement utilisé à la place de l'alumine et il a été démontré expérimentalement qu'elle élimine la plupart des bactéries aérobies et anaérobies. Sa surface varie entre 25 et 250 m².g⁻¹ [76].

-Argile: Les argiles sont bien connues et familières pour l'humanité depuis les premiers jours de la civilisation. En raison de leur faible coût, de leur abondance, de leurs propriétés de sorption élevées et de leur potentiel d'échange d'ions, les matériaux argileux sont considérés comme des potentiels adsorbants [19]. Il existe différents types d'argiles telles que la bentonite, l'argile smectique (Variétés d'attapulgite et montmorillonite) et le kaolin. La production mondiale de bentonite était d'environ 11,7 Mt et la production de l'argile smectique était estimée à 5,61 Mt [77]. Les capacités d'adsorption des argiles résultent généralement d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative donne à l'argile la capacité d'adsorber des espèces chargées positivement [19]. Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation de minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite, la diatomite et l'argile smectique (dans leur état brut et modifié) pour adsorber non seulement des molécules inorganiques mais aussi organiques. McKay et al. [78] ont rapporté que la capacité d'adsorption de l'argile smectique pour le bleu basique et le bleu acide était respectivement de 220 et 120 mg.g⁻¹, et ils ont donc proposé l'adsorbant pour le traitement des effluents textiles. On suggère que les capacités d'adsorption de l'argile sont dues à une charge négative nette sur la structure des minéraux silicatés à grains fins. Cette charge négative est neutralisée par l'adsorption de cations chargés positivement, tels que les métaux lourds, les colorants...etc. En outre, les argiles possèdent également de grandes surfaces allant jusqu'à 800 m².g⁻¹, ce qui contribue à leur capacité d'adsorption élevée [79].

III.1.4.1.2. Matériaux naturel traités

-Gel de silice : Il est préparé par la coagulation d'acide silicique colloïdal, ce qui entraîne la formation de granules poreux et non cristallins de différentes tailles. Elle présente une surface 70 fois plus élevée par rapport à l'alumine, qui varie entre 250 et 900 m². g⁻¹. Le gel est considéré comme un bon adsorbant et il est utilisé dans de nombreuses industries pour le séchage de gaz et de liquides aussi pour la purification d'hydrocarbures...etc [80 ; 81].

-Charbon actif : Le charbon actif est le plus ancien adsorbant connu [82]. Il est généralement préparé à partir de matières premières, telles que le charbon, les coques de noix de coco, le lignite et le bois, en utilisant l'une des deux méthodes d'activation de base :

1) *Activation physique* : Il s'agit d'un processus dans lequel le précurseur est développé en charbons actifs à l'aide de gaz [82-85]. Le précurseur est généralement soumis à une carbonisation suivie d'une activation. La carbonisation est la première étape où le précurseur est pyrolysé dans la plage de températures de 600 à 900°C, dans une atmosphère inerte (azote, argon) entraînant la formation de charbon, qui est normalement non poreux. L'activation est le processus dans lequel le matériau est exposé à des atmosphères oxydantes (dioxyde de carbone, oxygène ou vapeur) généralement dans la plage de températures de 600 à 1200°C, ce qui entraîne l'élimination du carbone le plus désorganisé et la formation d'une structure poreuse bien développée, conduisant à une grande surface.

2) *Activation chimique* : Il s'agit de l'autre méthode utilisée pour la préparation des charbons actifs et qui implique une imprégnation avec des produits chimiques tels que H_3PO_4 , KOH ou NaOH, suivie d'un chauffage sous un flux de gaz (généralement de l'azote) dans la plage de température de 450 à 900°C [82 ; 83 ; 85 ; 86]. On pense que les étapes de carbonisation et d'activation se déroulent simultanément dans l'activation chimique. En général, l'activation chimique est préférée à l'activation physique en raison de la température plus basse et du temps plus court nécessaire pour activer le matériau.

Le produit formé par l'un ou l'autre des procédés est connu sous le nom de charbon actif et il a généralement une structure très poreuse avec une grande surface allant de 500 à 2000 $m^2.g^{-1}$ [87]. Il a été constaté que l'adsorption sur charbon actif n'est généralement pas sélective, car elle se produit par les forces de van der Waals. La capacité du charbon à éliminer les odeurs et le goût a été enregistrée il y a des siècles. L'applicabilité du charbon actif pour le traitement de l'eau a été démontrée par Weber et al. [88] Le charbon actif pour le traitement de l'eau est disponible sous deux formes principales : charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif granulaire (CAG). La plupart des travaux d'élimination des polluants de l'eau ont été effectués sur CAG, en raison du fait que la forme granulaire est plus adaptable à un contact continu et qu'il n'est pas nécessaire de séparer le charbon actif du fluide utilisé. Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa capacité à adsorber une large gamme de polluants tels que les ions métalliques [89-93], les phénols [94-98], les colorants [99-102], les pesticides [103-105], les hydrocarbures chlorés [106], les substances humiques [107], les polychlorobiphényles (PCB) [108], les

détergents [109 ;110], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [111 ;112], et de nombreux autres produits chimiques et organismes. Le charbon actif n'est pas un matériau de faible coût ; par conséquent, malgré sa bonne efficacité et son applicabilité pour adsorber une grande variété de matériaux, son utilisation peut parfois être limitée en raison de considérations économiques [113 - 120].

III.1.4.1.3. Matériaux synthétisés

Les matériaux synthétisés sont considérés comme des adsorbants sélectifs et présentent des propriétés d'échange ainsi qu'une adsorption moléculaire importante [121 -125]. Les zéolites sont des tectosilicates cristallins capables de subir des réactions d'échange de bases réversibles. Les zéolites antérieures étaient formées par fusion de quantités pesées de feldspath, d'argile et de carbonate de sodium. Plus tard, des zéolites synthétiques obtenues à partir de mélanges de soude caustique, de silicate de sodium et de bauxite ont également été développées. Les zéolites naturelles présentent généralement une faible surface spécifique [126]. Cependant, la surface apparente de certaines zéolithes synthétiques peut atteindre $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [127-129].

De plus, il a été montré en 1934 par Adams et Holmes que les résines phénol-formaldéhyde présentent des propriétés d'échange de cations. Cela a conduit au développement d'un type différent de résine qui est utilisée comme adsorbant par un mécanisme d'échange de cations ou d'anions. Les résines échangeuses de cations contiennent généralement des groupes d'acide sulfonique liés à des groupes carboxyliques, phosphoniques ou phosphiniques [130]. Des exemples sont le polystyrène sulfonate, la résine phénolique sulfonée, la résine phénolique, le polystyrène phosphonate et le polystyrène amidoxime. D'autre part, les résines anioniques [130], ont généralement des groupes ammonium quaternaire (fortement basiques) ou d'autres groupes amino (faiblement basiques) et comprennent le triméthylbenzylammonium à base de polystyrène, l'époxy-polyamine et l'aminopolystyrène. Un certain nombre de résines échangeuses ont été utilisées de manière assez efficace pour l'élimination de composés organiques spécifiques [131 ; 132]. Bien que les premiers échangeurs d'ions utilisés pour adoucir l'eau à l'échelle commerciale aient été les zéolites naturelles, les échangeurs d'ions les plus couramment utilisés actuellement à grande échelle sont basés sur des résines synthétiques en raison de leurs taux d'échange plus rapides, de leur durée de vie plus longue et de leur capacité plus élevée.

III.1.4.1.4. Biosorbants

-Chitine et chitosane : La chitine et le chitosane sont des polysaccharides mécaniquement résistants avec des structures chimiques similaires à la cellulose. La chitine est un biopolymère naturel assez abondant et se trouve généralement dans les exosquelettes de crabes et d'autres arthropodes ainsi que dans la paroi cellulaire de certains champignons, tandis que le chitosane ou la glucosamine est un dérivé désacétylé de la chitine et peut être préparé chimiquement à partir de celui-ci. La chitine et le chitosane sont utilisés comme source intéressante d'adsorbants, particulièrement pour l'élimination des métaux [133].

-Lignine : La lignine est la deuxième matière première naturelle la plus abondante et le polymère aromatique (phénolique) le plus abondant dans la nature. Elle est généralement obtenue à partir de la liqueur noire, un déchet rejeté par les papeteries en grandes quantités. Elle a été utilisée dans son état brut ainsi que modifiée pour l'élimination des contaminants par les chercheurs. Acemiolu et al. [134] ont utilisé de la lignine organosolv comme sorbant pour l'élimination du cuivre (II). Il s'est avéré que la lignine organosolv, qui est produite par la délignification du bois et d'autres lignocellulosiques dans des solvants organiques tels que le méthanol, le butanol et l'éthanol, est assez similaire à la lignine naturelle mais plus attrayante car elle ne contient pas de soufre.

III.1.4.1.5. Déchets solides agricoles et les sous-produits industriels

En plus des matériaux naturels évoqués ci-dessus, un certain nombre de déchets / sous-produits agricoles connus sous le nom « Adsorbant alternatif à faible coût » ont également été étudiés comme adsorbants pour l'élimination des polluants par un certain nombre de chercheurs.

-Déchets de papier : Les déchets de papier des journaux ont été également utilisés pour préparer des adsorbants alternatifs. Shimada et al. [135] ont utilisé du papier du journal comme matière première pour la production du charbon actif. A cet effet, le déchet de papier journal, mélangé avec 8% de résine du phénol, a été chauffé à 150°C pendant 10 min et carbonisé à 800°C pendant 2 h sous azote suivi d'une activation à 900°C pendant 1h sous atmosphère de CO₂ pour obtenir du charbon actif. Le charbon actif ainsi produit possédait une bonne surface spécifique (1000 m².g⁻¹) et le rendement était de 40%. Compte tenu de sa grande surface spécifique, ce produit a fonctionné comme un bon adsorbant, comme en témoignent les indices élevés d'iode (1310 mg. g⁻¹) et du bleu de méthylène (326 mg. g⁻¹).

-Cendres volantes : Les cendres volantes sont un autre déchet / sous-produit, produit en grande quantité dans les centrales thermiques basées sur le chauffage au charbon. Les cendres volantes

sont presque disponibles gratuitement et peuvent être utilisées dans la construction de routes, de briques et de ciment, etc. La disponibilité des cendres volantes est si élevée dans de nombreux endroits, et leur élimination pose un problème. Pour cela, un certain nombre de chercheurs ont tenté de l'utiliser comme adsorbant dans l'objectif de la lutte contre la pollution.

-Boue rouge : La boue rouge est un déchet de l'industrie de l'aluminium et a également été étudiée comme adsorbant par Shiao et Akashi [136]. La boue a été traitée avec de l'acide et activée à différentes températures. Sa capacité s'est avérée équivalente à celle de l'alumine. La boue rouge traitée à l'eau de mer a été utilisée comme adsorbant pour l'élimination de l'arséniate dans l'eau par Genc, et al. [137].

-Coquille d'amande, noyaux d'olive, noyaux de pêche, et coquilles de noyau d'abricot : La coquille d'amande, les noyaux d'olive et les noyaux de pêche avec respectivement des surfaces de 876, 1103, et 1316 m²g⁻¹ ont été étudiés comme adsorbants après traitement pour l'élimination en phase aqueuse, du Zn²⁺, Cd²⁺ et Cu²⁺ par Ferro-Garcia et al. [138]. Les coquilles de noyaux d'abricot ont été étudiées en utilisant un traitement chimique et une faible activation par Daifullah et Girgis [139] pour l'élimination des phénols substitués.

-Coque d'arachide : Namasivayam et Periasamy [140] ont converti la coque d'arachide en un adsorbant de carbone de coque d'arachide (CCA) en la traitant avec de l'acide sulfurique concentré, puis en la carbonisant dans une atmosphère d'air et en la traitant avec 1% de bicarbonate de sodium pendant une nuitée. Le matériau traité a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination de Hg (II) dans des solutions aqueuses. Le même adsorbant (CCA) a été également utilisé pour l'adsorption du Cd (II). La cinétique d'adsorption s'est avérée jusqu'à cinq fois plus rapide que celle trouvée avec un charbon actif granulaire commercial, et la capacité d'adsorption était 9 à 32 fois plus élevée. La coque d'arachide a également été utilisée par Chamarthy et al. [141] qui ont préparé des adsorbants par traitement thermique en présence d'acide phosphorique ou citrique et qui l'ont utilisé pour l'adsorption de Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺. Leurs recherches ont montré que les coquilles modifiées à l'acide phosphorique adsorbaient les ions métalliques en plus grandes quantités par rapport aux coquilles modifiées à l'acide citrique.

IV. Conclusion

A travers cette bibliographie, nous pouvons conclure que la pollution des eaux par l'activité industrielle textile engendre des impacts environnementaux et sanitaires dangereux. Compte tenu

du stress hydrique que connaît le Maroc, le traitement de cette pollution est primordial. Les principaux polluants sont les colorants et les sels. Pour éliminer ces polluants, les méthodes de dépollution applicables sont les méthodes biologiques, thermiques, chimiques et physiques. L'adsorption, méthode de dépollution physico-chimique, est la méthode adoptée dans ce travail en raison de son faible coût économique, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et son aspect environnemental.

Nous avons présenté le principe de l'adsorption, son mécanisme, ces types ainsi que les paramètres influents ce phénomène. Nous avons plus précisément détaillé les différentes catégories des adsorbants, leur capacité de traitement et leur application y compris les adsorbants alternatifs à faible coût et qui feront l'objet principal de notre étude expérimentale. Les adsorbants et les adsorbats choisis pour cette étude seront présentés dans le chapitre II.

Chapitre II:
Matériels et méthodes

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons une présentation des caractéristiques des différentes solutions aqueuses d'adsorbats, des adsorbants examinés, des méthodes d'analyse et équipements expérimentaux utilisés ainsi que les méthodologies suivies pour les différentes études. Les solutions examinées sont une eau polluée synthétique à base du bleu de méthylène avec et sans sels minéraux et une eau issue de la décharge d'une industrie textile. L'adsorbant principal considéré dans cette étude est le déchet des feuilles d'artichaut traitées chimiquement (FA-T). Le charbon actif commercial et le dioxyde de manganèse sont pris comme référence. Différentes analyses ont été effectuées pour la caractérisation du matériau solide, à savoir la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR, la microscopie électronique à balayage, la porosité, la surface spécifique et le test de lixiviation. En ce qui concerne les solutions à traiter, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO₅), l'Azote Total Kjeldahl (NTK), la conductivité, le pH et l'absorption atomique. La méthodologie des plans d'expériences est introduite principalement pour évaluer les facteurs influents pour l'étude de l'adsorption des différents polluants par les FA-T ainsi que l'optimisation de l'étude de régénération des FA-T. Cette méthodologie nous permet de prévoir les interactions entre les facteurs ainsi que la détermination des conditions optimales du phénomène étudié.

II. Matériaux utilisés pour l'étude

II.1. Matériaux adsorbants

II.1.1. Les feuilles d'artichaut

L'artichaut fût dénommé *Cynara cardunculus var. scolymus* (L.) est une plante dicotylédone de la famille des astéracées appartenant au genre *Cynara*. C'est une plante herbacée vivace originaire de la région méditerranéenne, mais qui est maintenant largement cultivée dans le monde entier [142]. L'artichaut est situé principalement dans le bassin méditerranéen et, représente 90% de la production mondiale [143]. La France, l'Espagne et l'Italie représentent 80% de la production mondiale totale avec une large consommation d'artichaut [143]. Au niveau du Maroc, les principales régions productrices d'artichauts sont le Gharb, la Basse Moulouya, le Saïs et l'Haouz. La superficie plantée d'artichaut est d'environ 2730 ha, avec une production de 33900 tonnes par an [10].

La figure 4 présente une description des différentes parties de la plante d'artichaut. La partie comestible de la plante, nommée le capitule, est située en dessus de la tige.

Toutes les variétés d'artichaut sont des descendants de plantes sauvages trouvées dans la région méditerranéenne. Certaines d'entre elles sont présentées dans le tableau 5.

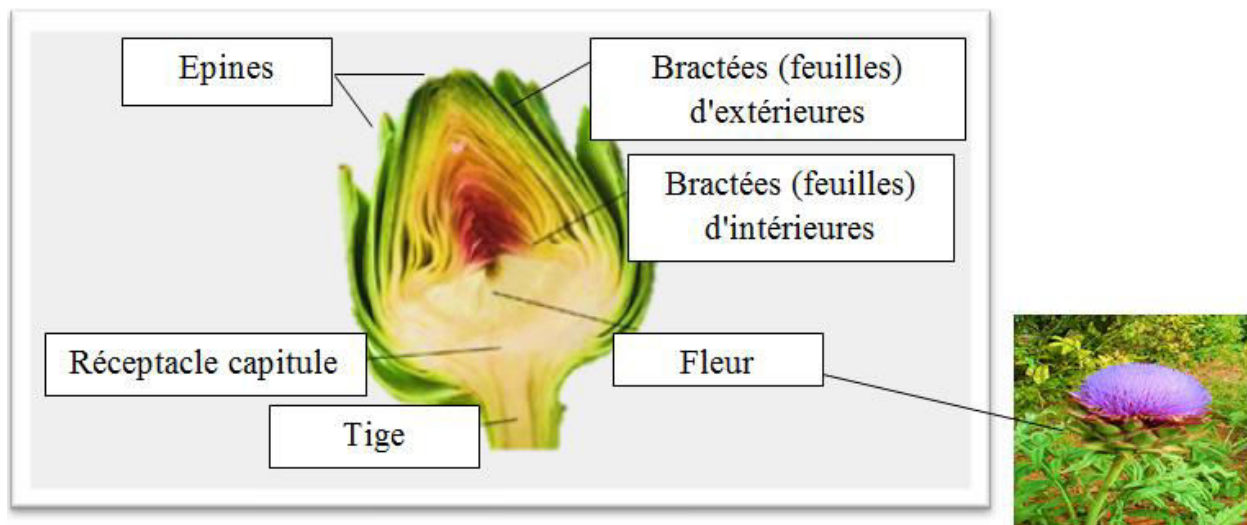


Figure 4: Plante d'artichaut [144]

Tableau 5 : Présentation de quelques variétés des feuilles d'artichaut et leur description [145]

Variété		Description
Artichaut vert globe ouvert globe améliorés		Une variété commerciale standard cultivée dans des climats les plus doux. Elle est caractérisée par son grand volume, aussi par la présence de nombreux boutons vert foncé avec de gros cœurs.
Artichaut français	Bretagne (En Brittany)	Artichauts à grosses têtes vertes. Il existe également une variété violette relativement nouvelle qui vient de Bretagne. Ils sont ainsi nommés en raison de sa forme sphérique tronquée.
	Midi	Artichauts du sud de la France avec des feuilles violette.
Artichaut italien	Catanèse	Ils sont de taille moyenne, cylindriques, avec des têtes fermées et des feuilles extérieures vertes ombragées en violet.
	Romanesco	Ils sont des artichauts de grandes tailles, sphériques et à tête fermée, avec une ouverture caractéristique au sommet, et des feuilles vertes sous une couleur rouge-violet opaque.
	Sarde épineux (IT.Spinoso Sardo)	Ils ont une forme conique moyenne à grande, avec une tête fermée et des feuilles vert-violet qui se rétrécissent en pointe, et avec une grosse épine.
	Violette de Toscane (IT. Violetto di Toscana)	Des artichauts à tête fermée elliptique de taille moyenne à grande, avec des feuilles violettes et un ombrage vert foncé à l'intérieur.

Les déchets, sous-produits d'artichaut proviennent principalement de l'industrie de conserve d'artichaut qui utilise une petite partie d'artichaut dans la mise en conserve de cet aliment alors qu'elle génère une grande quantité de déchets industriels [146]. Il est estimé qu'environ 60 à 85% de la biomasse végétale totale est rejetée pendant la transformation industrielle des artichauts [146]. Ce matériau se compose principalement des parties externes des fleurs, communément

appelées bractées et des tiges qui ne conviennent pas à la consommation humaine et sont généralement éliminées comme déchets solides [147].

Certains types de variétés cultivées, en particulier le catanèse, présentent un rapport déchets / tête totale particulièrement élevé, avec un rendement de transformation aussi bas que 300 g / kg de tête brute [148]. Ces parties du procédé considérées comme déchets et qui composent principalement 70% du poids total de production, peuvent être recyclées pour la production de composés d'intérêt commercial [147].

Les déchets d'artichaut ont fait l'objet de plusieurs études de traitement des eaux usées. Ils ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation du charbon actif pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) [149]. Aussi les feuilles d'artichaut activées par traitement alcalin (FA-T) ont été appliquées pour l'élimination d'Auramine-O [150]. Cependant, il convient de noter que la plupart des études ont été menées sur des échantillons contenant un seul polluant. Il n'y a en effet aucun travail sur les mélanges industriels complexes. Ce dernier point est d'un intérêt scientifique important et constitue de ce fait l'originalité de notre travail. Par conséquent, l'objectif de notre étude est d'explorer l'efficacité des FA-T pour traiter des solutions textiles polluées synthétiques ainsi que des eaux usées textiles industrielles en tenant compte de cette complexité.

II.1.2. Dioxyde de manganèse extrait

Le dioxyde de manganèse, de formule brute MnO_2 , est un solide brun noir qui se produit naturellement. Le dioxyde de manganèse, connu sous le nom de pyrolusite est le plus abondant de tous les composés du manganèse dans la nature [151]. Les cinq plus grands producteurs de manganèse en 2018 sont l'Afrique du Sud (5,5 millions de tonnes), l'Australie (3,1 millions de tonnes), le Gabon (2,3 millions de tonnes), la Chine (1,8 million de tonnes) et le Brésil (1,2 million de tonnes) [152]. Au niveau du Maroc, les gisements de manganèse se trouvent principalement dans à la mine d'Imini située à Ouarzazate et à la mine de Bouarfa [153].

Grace à ses propriétés physicochimiques et structurales (tableau 6), le MnO_2 a de nombreuses utilisations, notamment la fabrication des piles, des canettes de boisson, des pesticides, des fongicides agricoles et des circuits électroniques. Il a été reporté aussi que le dioxyde de manganèse synthétique par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour l'élimination des métaux lourds et des effluents organiques [154]. En effet, la technologie du dioxyde de manganèse est l'une des applications les plus couramment utilisées pour traiter les eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs (δ - MnO_2 hydrothermal). Pour ce qui est des effluents organiques, nous parlons de l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique), l'oxydation

du phénol (nano fils de β - MnO_2 hydrothermal) et la dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires (δ - MnO_2 électrochimique et hydrothermal) [154]. Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de β - MnO_2 produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) [154].

Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse [155-156]

Dioxyde de Manganèse	
Densité	5,03 g/cm ³
Masse molaire	86.9368 g/mol
Unité liée par covalence	1
Point de fusion	535°C
Formule chimique	MnO_2
Odeur	Sans odeur
Apparence	Solide marron-noir
Complexité	18,3
Degré d'oxydation	+4
Accepteur de liaison hydrogène	2
Solubilité	Insoluble dans l'eau

Le dioxyde de manganèse utilisé dans ce travail est issu de la valorisation du déchet de la mine d'Imini. Différentes techniques et procédés de traitement minéralurgique ont été utilisés. L'hydrométallurgie est la première technique appliquée au gisement de pyrolusite (β - MnO_2) provenant de la mine d'IMINI (Sud du Maroc) où un échantillon représentatif contenant 55% en MnO_2 a été lixivié en milieu acide chlorhydrique 6,36M. Cette opération s'est déroulée à une température de 70°C avec un rapport solide/liquide de 90 g/L et un temps de contact d'une heure [157].

Le dioxyde de manganèse est utilisé pour la comparaison avec les FA-T en termes de capacité de traitement du BM vue qu'il est considéré parmi les adsorbants les plus puissants pour l'élimination des colorants en milieu aqueux.

II.1.3. Charbon actif

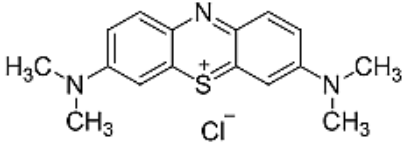
Le charbon actif (CA) est considéré comme matériau de référence dans le traitement des eaux vue sa capacité d'élimination d'une grande marge de variété des polluants organiques et inorganiques. Il est utilisé pour la comparaison et la mise en valeur des performances et capacité épuratoire des FA-T. Le charbon actif (CA) utilisé dans cette étude a été récupéré auprès du LABOSI, France. Il se caractérise par une surface spécifique de 789 m² /g.

II.2. Réactifs

II.2.1. Bleu de méthylène

L'adsorbat utilisé dans cette étude est le bleu de méthylène (BM), de formule brute $C_{16}H_{18}N_3Cl \cdot 3H_2O$ et de masse molaire de 319,86 g / mol [158]. C'est un colorant basique acheté auprès de l'E. MERCK. Darmstast. Le tableau 7 présente les principales caractéristiques physico-chimique du BM

Tableau 7:Principales caractéristiques physico-chimique du BM

Nom	Bleu de méthylène
Famille	Xanthènes
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3Cl$
Nomenclature	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Masse molaire (g/mol)	320
λ_{max} (nm)	664
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g·L⁻¹)	40
Structure	

II.2.2. Sels

Les eaux usées textiles contiennent des concentrations variables en composés organiques et en composés inorganiques principalement les sels dissous. Les cations et les anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates, sont utilisés pendant le processus de coloration afin d'améliorer la fixation du colorant dans les fibres textiles [5]. Les fibres cellulosiques, à titre d'exemple, qui sont les plus utilisées dans le secteur textile. Une fois dans l'eau, ces fibres sont ionisées en raison de la présence des groupes hydroxyle présents dans l'eau et se chargent négativement. Afin de favoriser la fixation des colorants anioniques, les entreprises textiles utilisent des sels tels que le chlorure de sodium NaCl pour résoudre le problème de la force de répulsion électrique entre le colorant anionique et la fibre qui est responsable de la diminution du rendement de la coloration du textile des fibres. D'où vient le caractère salin des effluents textiles [6].

Le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de calcium (CaCl₂) et le chlorure ferrique (FeCl₃) sont les sels inorganiques sur lesquels nous nous concentrerons dans cette étude étant donné qu'ils, se trouvent fréquemment dans la composition des effluents textiles et / ou tannants en quantités importantes et parce qu'ils sont indispensables dans le processus industriel. Les trois sels ont des applications différentes dans plusieurs procédés textiles et de tannage. Ils font partie des mordants conventionnels utilisés dans l'industrie textile [7] avec FeCl₃ le plus largement utilisé [8]. NaCl et CaCl₂ sont parmi les principaux sels utilisés pour l'opération de décapage [159]. En outre, ils sont couramment utilisés comme agents retardateurs et épuisants [9]. Les quantités de ces sels varient selon la nature du colorant et de la fibre utilisée. Cela peut aller jusqu'à 60 g / L (cas du NaCl et du CaCl₂ dans le processus de teinture) [9]. La teinture d'un kg du tissu avec des colorants réactifs nécessite entre 70 et 150 L d'eau, 600 et 800 g de sel et 30 et 60 g de colorant [160]. Les sels augmentent l'affinité des colorants pour le coton mais créent une dépense opérationnelle ainsi qu'une augmentation de la concentration en sel dissous dans l'effluent. Cela augmente la charge de pollution générée et influe sur les différents procédés de traitement des effluents. Il est donc nécessaire d'étudier les systèmes de traitement et de prendre en considération la présence de ces sels.

Donc notre cas, nous allons étudier l'adsorption du BM en présence de(s) sel(s) pour dégager l'effet de la présence des sels sur la capacité d'adsorption du BM par les FA-T.

Les caractéristiques des sels utilisés dans cette étude sont présentées dans le tableau 8.

Tableau 8: Sels utilisés pour la préparation de l'eau polluée synthétique

Nom du sel	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marques
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,5	Fluka chemika
Chlorure de calcium	CaCl ₂	110,98	95	Riedel-deHaën
Chlorure Ferrique	FeCl ₃	162,2	95	Honeywell Chemicals

II.3. Solvants

Les éluants utilisés dans l'étude de régénération sont l'éthanol (C₂H₅OH), l'acide chlorhydrique (HCl), le chlorure de sodium (NaCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'eau distillée. Ces solvants sont les plus utilisés pour la régénération des matériaux après adsorption du BM, la matière organique et les ions du cuivre, principaux polluants traités dans ce travail. Le choix a été basé sur une recherche bibliographique [161 ; 162]. Les caractéristiques des solvants utilisés sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9: Caractéristiques des éluants utilisés pour la régénération des FA-T après adsorption

Nom du solvant	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marques
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	90	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,5	Fluka chemika
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	99	VWR Chemicals

II.4. Solution adsorbat

II.4.1. Eau textile polluée synthétique

Une solution mère du BM a été préparée en dissolvant la quantité appropriée (500 mg) du BM dans un litre d'eau désionisée. Les solutions utilisées dans les différentes expériences ont été préparées en diluant la solution mère avec de l'eau distillée pour obtenir la concentration appropriée des solutions utilisées. De même, des solutions des sels de 100, 400 et 700 mg / L ont été préparées en dissolvant séparément la quantité appropriée de NaCl, CaCl₂ et FeCl₃ dans un litre d'eau distillée. Le mélange du BM et des sels a été effectué en ajoutant 2 ml du sel avec un volume de 48ml de solution du BM avec des concentrations du sel et du BM fixées dans des conditions bien déterminées (paragraphe III.4.1.1.). Le pH des solutions a été établi par addition de solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M) respectivement pour les valeurs acide et basique du pH.

II.4.2. Eau polluée textile chargée (synthétique)

L'eau textile polluée chargée a été synthétisée au laboratoire en mélangeant un volume de 48 ml d'une solution du bleu de méthylène de concentration 1,5 g/L avec 2 ml de sel le plus fréquemment rencontré dans les effluents textiles, NaCl, de concentration 20g/L.

II.4.3. Rejet textile

L'effluent industriel est fourni par une industrie textile située près de la ville de Mohammedia, au Maroc. Cet effluent est généré à partir de la station du traitement des eaux usées de l'industrie. Il passe en continu par des étapes de traitement (figure 5) avant d'être rejeté dans l'environnement. Ces étapes de traitement sont censées de garantir l'épuration de l'effluent une fois produit à débit donné. Le débit à l'entrée et à la sortie de la station de l'épuration est compris entre 6 et 13 m³.h⁻¹.

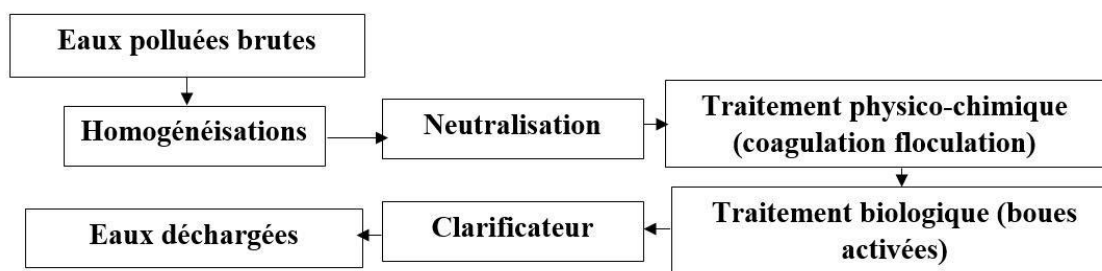


Figure 5: Principales étapes de traitement au sein de la station d'épuration des eaux polluées de l'industrie textile étudiée

Le tableau 10 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon d'eau sur lequel les expériences d'adsorption seront réalisées.

Tableau 10 : Caractérisation physico-chimique des eaux brutes et rejetées (déchargées) sur lesquels les expériences d'adsorption seront effectuées

Paramètres	Eaux usées brutes	Eaux traitées	VLSR au Maroc [64 ; 163]	
pH	9,07	8,21	5,5-9,5	
Conductivité (mS.cm⁻¹)	10,3	3,1*	2,7	
MES (mg/L)	85,44	2,73	100	
DCO (mg O₂/L)	950,09	650*	500	
DBO₅ (mg O₂/L)	150,78	21	140	
NTK (mg/L)	66	18	40	
Métaux				
Cu (mg/L)	7,58	3,26*	2	
Fe (mg/L)	1,35	0,210	5	
Zn (mg/L)	0,42	0,187	5	
Cd (mg/L)	0,03	0,001	0,25	
Pb (mg/L)	0,07	0,025	1	
Matière colorée				
Couleur (Absorbance)	430 (nm)	19,54	0,001	-
	536 (nm)	15,12	0,001	-
	622(nm)	3,01	0,001	-

**Valeur(s) hors normes*

III. Méthode de préparation des FA-T : Traitement chimique des feuilles d'artichaut brutes

Les feuilles d'artichaut brutes (FA-B) utilisées dans ce travail ont été récupérées auprès des vendeurs de légumes frais pelés au marché central situé dans la ville de Rabat, au Maroc. Un traitement chimique a été réalisé pour assurer un nettoyage en profondeur des feuilles d'artichaut afin d'améliorer leur capacité d'adsorption. Pour cela, nous avons utilisé le traitement par la méthode de mercerisation qui est une méthode très ancienne de traitement des fibres de cellulose

consistant à tremper les fibres dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium (NaOH) [164]. Cette méthode améliore les caractéristiques adhésives de la surface des fibres en éliminant les impuretés naturelles et artificielles, produisant ainsi une topographie de surface rugueuse [165]. Ensuite, nous avons effectué un blanchiment pour réduire la couleur naturelle des feuilles d'artichaut persistantes après traitement de mercerisation. La réaction de décoloration implique généralement l'élimination des sites chromophores [166].

Les conditions expérimentales des FA-B incluant le choix des produits chimiques utilisés, des conditions opératoires et le protocole du traitement ont donc été établies on se basant sur des recherches bibliographiques [167-169] et les résultats des tests préliminaires. Les feuilles d'artichaut brutes ont été d'abord séchées à l'air libre puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique (Moulinex A320). Les feuilles d'artichaut broyées sont présentées sous forme de bâtonnets. L'échantillon extrait est placé dans un ballon contenant un litre de solution de NaOH à 2%. Le ballon est placé dans un bain-marie et chauffé à 50°C pendant 2 h sous agitation. Le mélange devient brun foncé. L'échantillon obtenu a été filtré sur un chiffon, lavé avec de l'eau et séché sous vide. L'agent de blanchiment utilisé était l'hypochlorite de sodium (NaClO ; 3,7% p / v). Ce traitement a été effectué à 70°C dans un mélange NaClO / H₂O (0,5: 3 v / v). Après 1h de traitement, la pâte a été filtrée sur un chiffon et lavée à l'eau jusqu'à neutralisation (pH = 7), filtré sous vide et séché à l'air libre.

III.1. Méthodes d'analyses des échantillons

III.1.1. Méthodes de caractérisation des matériaux solides : adsorbants

III.1.1.1. Caractérisation par diffraction des Rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des FA-B (feuilles d'artichaut brutes) et des FA-T avant et après adsorption a été réalisée par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant le rayon de cuivre $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

III.1.1.2. Caractérisation spectrale : spectroscopie infrarouge

Les spectres de transmission infrarouge ont été enregistrés avec Abruca-tensor 27, qui fonctionne en mode réflexion. Dans l'unité de réflexion totale atténuée (ATR), l'échantillon a été placé, sans aucune préparation, sur le cristal. Le cristal utilisé était le diamant, qui permet l'acquisition entre 4000 et 500 cm^{-1} en nombre d'onde.

III.1.1.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des feuilles d'artichaut traitées est faite à l'aide d'un appareil, type JEOL JSM-IT 100. La métallisation a été réalisée à l'aide d'un métalliseur évaporateur JEOL JFC-2300HR.

III.1.1.4. pH de point de zéro charge (pH_{pzc})

Pour le pH du point de zéro charge, un volume de 50 ml de solution de NaCl (0,01 M) est placé dans des béchers. Le pH est ajusté de 2 à 12 par addition de quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M) ou d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M). 0,15 g de biosorbant sont ensuite ajoutés aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation, le pH final est mesuré. Le pH correspondant au point d'intersection avec l'axe X (le pH (final) = pH (initial)) est le pH_{pzc} du biosorbant. Il correspond à l'égalité entre un nombre de charges positives et le nombre de charges négatives apparaissant à la surface d'un solide en contact avec une phase liquide polaire [169; 170].

III.1.1.5. Mesure de surface spécifique

III.1.1.5.1. Méthode de Sears

Afin de déterminer la surface spécifique des FA-T, nous avons utilisé la méthode Sears. Elle est basée sur l'acidification de 0,5 g des FA-T avec 0,1 M HCl à un pH compris entre 3 et 3,5 et nous complétons jusqu'au volume de 50 ml avec l'addition de l'eau ultrapure. Après avoir ajouté 10 g de sel (NaCl), les titrages ont été réalisés avec NaOH standard 0,1 M dans un bain thermostatique à $298 \pm 0,5$ K à pH 4,0, puis pH 9,0. Le volume V nécessaire pour augmenter le pH de 4,0 à 9,0 a été noté et la surface spécifique a été calculée à partir de l'équation 1 [171 ; 172].

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = 32V - 25 \text{ (Éq 1)}$$

III.1.1.5.2. Méthode de bleu de méthylène

Pour déterminer la surface spécifique des FA-T, nous avons également utilisé la méthode de bleu de méthylène. Cette méthode est basée sur l'utilisation du bleu de méthylène (colorant) pour mesurer la surface des FA-T. Expérimentalement, un mélange de 0,1 g des FA-T et de solution du bleu de méthylène à diverses concentrations a été agité pendant 2 heures avant d'être filtré et

analysé. Pour calculer la surface disponible avec le bleu de méthylène (S_a), nous avons utilisé l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation 2 [173].

$$S_a = \frac{b \times N \times S}{M} \quad (\text{Éq 2})$$

Avec :

b: Capacité d'adsorption maximale (mg/g) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir); N : nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); S: Surface occupée par une molécule de BM (119 \AA^2); M: Masse molaire de BM hydraté ($319,86 \text{ g. mol}^{-1}$).

III.1.1.6. Mesure de porosité

La porosité des FA-B et des FA-T est déterminée expérimentalement par la méthode de la saturation en eau. Elle est basée sur la mesure du volume des pores à partir de la différence entre la masse de l'échantillon sec et l'échantillon saturé. La saturation est réalisée en ajoutant de l'eau distillée à notre échantillon et en maintenant le niveau d'eau aussi proche que possible du niveau de surface de notre échantillon solide. La valeur de la différence est divisée par la densité de l'eau. Ensuite on détermine le volume en vrac en calculant la différence entre le poids de l'échantillon saturé d'eau dans l'air et en le pesant à nouveau immergé dans l'eau. La valeur de la différence est divisée par la densité de l'eau donne le volume en vrac. Le rapport entre le volume des pores et le volume en vrac est la porosité fractionnelle [143 ; 174]. Les valeurs de porosité sont données en pourcentage (%).

III.1.1.7. Titrage Bohémien

La détermination des groupes acide-base à la surface des FA-T est faite par la méthode de Boehm [19]. Les groupes fonctionnels oxygénés présents à la surface des FA-T sont d'acidité différente qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de différentes forces. Une base d'une certaine force ne neutralise que les acides avec un pKa supérieur ou égal à celui de la base [23]. Les bases utilisées dans la méthode Boehm sont le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37) pour les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25) pour les groupes carboxyliques et les lactones, l'hydroxyde de sodium NaOH (pKa = 15, 74) pour les groupes phénoliques [175]. 0,3 g des FA-T est ajouté à 30 ml de chaque base (C (Base) = 0,3 M) sous agitation pendant 48 heures. Après filtration, la quantité de la base consommée est déterminée

par titrage de 10 ml du filtrat avec HCl (0,1 M). Les volumes consommés de la base et de HCl sont convertis en millimoles (mmol).

III.1.1.8. Test de lixiviation : étude de la stabilité des FA-T

L'utilisation de biosorbants dans le traitement des eaux usées peut généralement conduire à la libération de nouveaux produits dans le milieu d'étude, ce qui rend leur application instable dans le traitement des eaux usées. Pour étudier la stabilité de notre adsorbant, nous avons utilisé une série de béchers de 200 ml contenant 100 ml d'eau distillée à différents pH de 2 à 12 (en utilisant des solutions HCl (0,1 M) et NaOH (0,1 M)). Ensuite, nous avons ajouté 1g d'adsorbant à chaque bécher. Les mélanges ont été agités pendant 24 h, puis séparés par centrifugation. La libération de la matière en suspension (MES), de composés organiques sous forme de demande chimique en oxygène (DCO), ainsi que de minéraux (conductivité) dans la solution a été étudiée. Les tests ont été réalisés pour des feuilles d'artichaut brutes (FA-B) et traitées (FA-T) [176 ; 177].

III.1.2. Méthode d'analyse des eaux polluée

III.1.2.1. Mesure de la teneur du BM en solution en l'absence et en présence de sel(s)

III.1.2.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La concentration résiduelle du BM dans chaque système étudié a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV / visible MAPADA V-1200. Deux cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées. Une, contenant la solution à doser et l'autre contenant de l'eau distillée comme référence. La mesure de l'absorbance a été réalisée après centrifugation de la solution traitée en utilisant une centrifugeuse JPSELECTRA, SA (3500 tr / min). La teneur résiduelle en colorant a été déterminée par interpolation à l'aide de courbes d'étalonnage préalablement établies.

Remarque : Pour vérifier l'influence de l'addition de sel(s) sur la valeur de l'absorbance du BM, nous avons effectué des tests préliminaires où nous mesurons l'absorbance du BM en présence et en absence de toutes les solutions de sel(s) étudiées et nous avons trouvé que les valeurs de l'absorbance sont approximatives à celle trouvée pour la solution du BM seule (sans ajouter les sels). De plus, les valeurs de l'absorbance du BM ont été mesurées avant et après la régularisation du pH de la solution et qui ont montré que les valeurs de l'absorbance du BM ne changent pas pendant l'opération d'ajustement du pH.

III.1.2.2. Analyse physicochimique du rejet textile avant et après traitement

III.1.2.2.1. Conductivité

La conductivité est un paramètre physico-chimique qui nous permet d'évaluer grossièrement la minéralisation globale de l'eau [178]. La mesure a été effectuée avec une méthode électrochimique avec sonde qui est une méthode normative (NF EN 27888). Le protocole est basé sur l'immersion de l'électrode de mesure dans un échantillon d'eau de 100 ml. Après stabilisation, on lit la valeur affichée sur le conductimètre. La mesure a été réalisée in situ à l'aide du multi-paramètre WTW Multi 340i. Et pour les tests de l'adsorption au niveau du laboratoire, l'évaluation de la conductivité a été réalisée par une mesure de résistance à l'aide d'un conductimètre WTW Inolab niveau 1 avec une électrode WTW 325. Les valeurs sont exprimées en ms.cm^{-1} .

III.1.2.2.2. Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est un paramètre physico-chimique de l'eau. Il exprime l'acidité ou l'alcalinité [179]. L'analyse du pH est réalisée selon la méthode électrochimique avec l'électrode de verre (méthode normative (NF T90-008)). La mesure est réalisée in situ à l'aide du multi-paramètre WTW Multi 340i. Il repose sur l'immersion de l'électrode de mesure dans 100 ml de l'échantillon de l'eau. Après stabilisation, nous lisons la valeur affichée sur le pH-mètre.

III.1.2.2.3. Matière en suspension (MES)

Le total des solides en suspension (MES) présente la quantité des polluants organiques et minéraux non dissous dans l'eau [179]. Il est déterminé par analyse quantitative (méthode gravimétrique) selon la norme NF EN 1234-juin 2014. On prélève, à cet effet, un volume V (100 ml) de l'échantillon de l'eau à analyser et on le verse sur un papier filtre préalablement pesé (M1). Ce papier filtre contenant l'échantillon, est introduit par la suite dans l'étuve à 105°C pendant une durée variant entre une heure et deux heures jusqu'à évaporation totale de l'eau et est refroidi après dans un dessiccateur pendant 30 min à 1 heure puis pesé de nouveau (M2). Les résultats sont exprimés en mg/L (équation 3).

$$MES = \frac{(M1-M2)}{V} * 1000 \quad (\text{Éq 3})$$

III.1.2.2.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (MO), y compris la matière biodégradable et non biodégradable présente dans

les échantillons d'eau par des moyens chimiques. Elle nous renseigne sur la charge organique totale de l'eau [179]. Pour mesurer ce paramètre, nous avons utilisé la méthode normalisée de mesure à petite échelle dans un tube fermé (Norme internationale Iso 15705: 2002 Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène). Le principe de la méthode est basé sur le fait que les substances oxydables réagissent avec le dichromate de potassium sulfurique en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec du sulfate de mercure. La couleur verte du Cr^{3+} est déterminée par photométrie. Le protocole suivi est de prendre 2 ml de l'eau à analyser et la mélanger avec un tube de réactifs (Test en cuve DCO - ISO 15705, 0-1000 mg O_2/L , LCL400). Par la suite le tube est chauffé dans un Thermostat LT200 préalablement chauffé à 150°C . Après 2h de chauffage, le tube est récupéré et laissé pour refroidir. Avant de lire la valeur de DCO dans un spectrophotomètre Hach Lange[®] DR3900 on insère le blanc (eau distillée) dans le port de la cuve du spectrophotomètre et on sélectionne la mesure de DCO. Les résultats sont exprimés en $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

III.1.2.2.5. Demande biologique en oxygène au bout de 5 jours (DBO5)

La demande biologique en oxygène (DBO) est un paramètre qui permet d'évaluer la fraction biodégradable de la pollution organique [180]. La DBO5 est mesurée après 5 jours à 20°C , température favorable pour les microorganismes consommant de l' O_2 dans l'obscurité pour éviter toute photosynthèse parasite. Pour mesurer la DBO5, nous préparons un flacon DBO (BODTrak) contenant un agitateur pour l'homogénéisation, en versant un volume de 110 ml d'eau à analyser (à 20°C), 20 ml de nutriment puis nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un volume total 160 ml. Nous fermons le flacon avec un couvercle hermétique, puis nous mettons deux spatules d'hydroxyde de potassium dans ce couvercle. Nous plaçons la bouteille sur l'instrument BODTrak. Nous connectons le tube avec le flacon d'échantillon correspondant et nous fermons le couvercle hermétique. Ensuite, nous mettons l'instrument dans l'incubateur ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Nous branchons l'instrument en nous assurant que les agitateurs fonctionnent, et nous activons le test. Après 5 jours, nous lisons la valeur affichée sur l'instrument et nous calculons la valeur corrigée à l'aide l'équation 4 :

$$\text{DBO } 5 \text{ (mg O}_2/\text{L)} = \text{DBO5 (mg O}_2/\text{L)} \text{ (valeur mesurée par l'instrument)} \times \text{facteur de dilution (Éq 4)}$$

Il est essentiel de connaître la plage de DBO dans laquelle nous travaillons pour connaître le volume d'échantillon et de réactifs ainsi que le facteur de dilution. Ces informations sont fournies

par le fabricant de l'appareil. Notre gamme d'étude est de 0 à 350 mg O₂/L et le facteur de dilution est de 1,45.

III.1.2.2.6. Dosage de l'azote total Kjeldahl (NTK)

L'Azote total de Kjeldahl (NTK) est la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique contenus dans l'eau [179]. Le dosage de NTK dans les échantillons est réalisé en trois étapes. La première est la minéralisation qui consiste à mettre, 5 ml de l'échantillon d'eau et une pastille de Kjeldahl dans un matras (tube d'extraction) additionné de 15 ml de l'acide sulfurique à 95%. La solution est ensuite chauffée pendant 1 heure 30 minutes à 456°C et les vapeurs toxiques sont filtrées. Un minéral jaune est obtenu indiquant la transformation de l'azote en NH₄⁺. Quelques gouttes de phénolphtaléine sont ajoutées qui donnent une coloration orange à la solution. La deuxième étape, étape de distillation, concerne la récupération de NH₃ en préparant une solution composée de 20 ml d'acide borique à 40 g. L⁻¹ et de 30 ml d'eau distillée plus quelques gouttes de réactif Tashiro. La solution a une coloration violette. Nous plaçons la solution minéralisée et la erlenmeyer avec de l'acide borique dans le distillateur. Avant de lancer la distillation, nous injectons un volume de 50 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour convertir NH₄⁺ en NH₃. A la fin de l'injection de la solution d'hydroxyde de sodium, le ballon ne contient que du NH₃, qui passe du ballon au flacon Erlenmeyer par la vapeur bouillante puis au refroidissement du condenseur. Lorsque l'acide borique capte le NH₃, le complexe NH₄⁺ (H₂BO₃) se forme dans la fiole Erlenmeyer. Ainsi, à la fin de la distillation, on obtient un complexe NH₄⁺ (H₂BO₃) qui est le dihydrogénoborate d'ammonium. La troisième étape consiste à titrer l'ammonium dihydrogénoborique par l'acide chlorhydrique (HCl) (0,1 M). La couleur de la solution vire au rose après l'introduction du volume de HCl nécessaire pour briser tout le complexe.

III.1.2.2.7. Détermination de la teneur en métaux

Les teneurs en métaux (plomb, zinc, fer, cuivre, cadmium) ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (Perkin Elmer A Analyst 200 Atomic Absorption) équipé d'une lampe (cathode de zinc creuse, plomb, zinc, fer, cuivre, cadmium) selon le métal à doser et un ensemble nébuliseur-brûleur air-acétylène. Une solution mère standard de 100 mg/L a été préparée pour chaque métal ; le métal pur est mélangé avec de l'eau permutée et de l'acide nitrique. Dans une solution de volume 100 ml nous introduisons 10 ml de la solution mère métallique standard puis 10 ml de l'échantillon. La solution est nébulisée dans une flamme air-acétylène. Les lectures sont faites aux longueurs d'onde correspondant à chaque métal (283 nm,

213 nm, 248 nm, 325 nm et 229 nm respectivement pour le plomb, le zinc, le fer, le cuivre et le cadmium).

III.1.2.2.8. Dosage de la couleur du rejet

Les couleurs de différentes longueurs d'onde (430, 536 et 622 nm) utilisées par l'industrie ont été détectées à l'aide du spectrophotomètre UV / visible MAPADA V-1200. Deux cuves en quartz (épaisseur = 1 cm) sont utilisées. L'une, contenant l'échantillon à analyser et l'autre contenant la solution de référence (eau distillée). Les valeurs d'absorbance sont affichées sur le spectrophotomètre. Pour les solutions très colorées, une dilution est effectuée avant le dosage. La valeur finale de l'absorbance correspond à la valeur obtenue, multipliée par le facteur de dilution.

III.2. Optimisation de l'étude d'adsorption par les plans d'expériences

III.2.1. Présentation générale : définition ; objectifs ; plans et logiciels

Les plans d'expériences se basent sur un moyen d'organisation des expériences afin d'obtenir des résultats fiables de façon économique et efficace. Ils permettent également une interprétation simple des résultats et une prédiction du comportement du système étudié pour des valeurs non expérimentées des paramètres en utilisant l'outil statistique 'Norme ISO 3534-3 [181 ; 73]'. L'objectif de ces plans est de tirer un maximum d'informations avec un minimum d'expériences. Les étapes à suivre pour appliquer la méthode des plans d'expériences sont les suivantes :

-La première étape est le tri des différents paramètres susceptibles d'influencer le phénomène étudié. Cette étape est appelée Criblage ou Screening (En cas de plusieurs facteurs influents).

-La deuxième étape est la modélisation qui consiste à identifier les interactions des paramètres ayant une influence significative sur la réponse.

-La troisième et dernière étape est quantitative. Elle permet de déterminer la variation de la réponse en fonction des paramètres et interactions préalablement jugés influant dans l'étape de criblage. Cette étape est dite étude de surface de réponse ou optimisation.

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses.

III.2.1.1. Plans de mélanges

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée [73 ; 182].

III.2.1.2. Plans de criblage

L'objectif de ces plans est de déterminer les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Il n'y a aucune relation précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés, il y a les plans factoriels complets à deux niveaux, les plans factoriels fractionnaires et les plans de Plackett-Burman [73 ; 183 ; 184].

III.2.1.3. Plans de modélisation

L'objectif de ces plans est de trouver la relation mathématique du second degré qui lie les réponses mesurées aux facteurs. Elles sont du type de l'équation 5 :

$$Y = b_0 + \sum b_i X_{ik} + \sum \sum b_{ij} X_{ik} X_{jk} + \sum b_{ik} X_{ik}^2 + \xi_k \quad (\text{Éq 5})$$

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude. On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile. On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré [73 ; 184].

Il existe plusieurs types de plans du second degré, les plus employés sont les plans composites centrés et les plans de Box-Behnken.

III.2.1.3.1. Plans composites centrés

Les plans composites présentent trois parties :

- ✓ Les deux niveaux (-1, +1) du plan factoriel complet, 2^f expériences (f , nombre de facteurs)
- ✓ Les deux niveaux $(-\alpha, +\alpha)$ du plan étoile, 2^f expériences.
- ✓ Le point au centre du domaine d'étude.

Le nombre total de N essais à réaliser pour f facteurs est donné par l'équation 6 :

$$N = 2^f + 2f + 1 \quad (\text{Éq 6})$$

Le nombre total de N essais à réaliser pour f facteurs est donné par l'équation 7:

$$N=2^f+2^f+1 \quad (\text{Éq 7})$$

La valeur de α doit être égale à : $\alpha = (2^f)^{1/4}$ (Éq 8). Ces plans présentent l'avantage de se prêter au déroulement séquentiel d'une étude et d'exiger un nombre d'expériences relativement peu élevé [154]. Le plan composite pour 3 facteurs possède 15 expériences. Le lieu géométrique des points expérimentaux est représenté sur la figure 6 [73 ; 184].

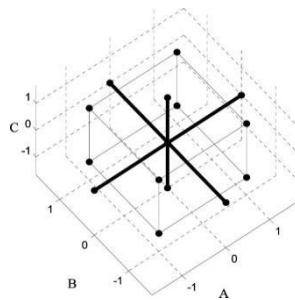


Figure 6 : Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan composite centré à 3 Facteurs.

III.2.1.3.2. Plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont de mise en œuvre aisée car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure 7). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice indique les essais accompagnés d'un seul point central. Dans la pratique, on réalise souvent 3 ou 4 points au centre [73 ; 184 ; 185].

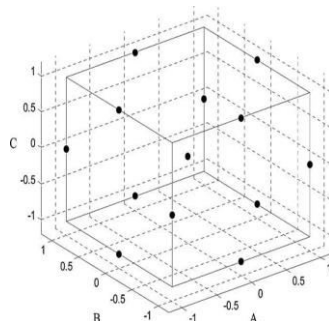


Figure 7: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs

III.2.2. Méthodologie de traitement de données expérimentales

Les logiciels des plans d'expériences permettent de calculer et de prédire des réponses dans tous les domaines d'étude. Ils effectuent aussi les analyses de variance, tracent des courbes d'iso réponses, construisent les surfaces de réponses et déterminent les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences.

Les principaux logiciels des plans d'expériences sont JMP; Minitab; Statistica; Statgraphics; Unscrambler; Pirouette; Modde [184].

III.2.3. Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats obtenus par le logiciel est souvent assez rapide. Le principe de l'exploitation est simple. Avant l'utilisation du modèle en production, il est important de tester par une expérience au centre du domaine expérimental si la valeur prédite par le modèle est proche de la valeur expérimentale. Si la vérification n'est pas concluante, il est important d'envisager des modèles plus compliqués (modèles avec termes du second degré) [73]. Après la validation du modèle, nous passerons à l'exploitation des résultats. Parmi les paramètres à analyser nous avons :

III.2.3.1. Coefficients de détermination (R^2 , $R^2_{ajusté}$)

Le coefficient de détermination R^2 est une mesure de la qualité du modèle parce qu'il représente la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Il prend des valeurs entre 0 et 1. Si la valeur de R^2 est proche de 1, cela indique que le modèle est capable de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, ça veut dire que le modèle n'est pas adéquat pour l'explication du phénomène de l'étude.

Le coefficient de détermination ajusté R^2_{aju} est défini comme la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relative aux degrés de liberté correspondants. Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{aju} \leq R^2$ [73 ; 184].

III.2.3.2. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en deux : écart de régression qui représente la partie modélisable

par le modèle mathématique et écart résiduel qui constitue la partie qui n'est pas modélisable par le modèle. Ce dernier écart constitue la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et celle obtenue par modélisation. C'est donc la somme de l'écart d'ajustement et l'écart expérimental pur [73 ; 184].

III.2.3.3. Probabilité P

La valeur statistique P est une valeur qui se présente dans l'analyse de variance. Et dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Elle donne principalement une idée sur la signification des facteurs étudiés. Si la valeur P d'un facteur i est inférieure à 0,05, cela signifie que le facteur est significatif. Si la valeur P d'un facteur i est supérieure à 0,05 cela signifie que le facteur est non-significatif si elle est inférieure à 0,01, on peut conclure que le facteur est hautement significatif [73 ; 184].

III.2.3.4. Profileur de prévisions

Le profileur de prévision permet d'étudier et de visualiser l'impact des modifications apportées aux facteurs sur les valeurs prévues ainsi que sur le degré de notre désirabilité. Les droites du profil illustrent la puissance et l'évolution de l'impact des modifications des facteurs sur les valeurs de la réponse étudiée. Chaque modification effectuée sur le profileur rend la droite des facteurs étudiés plus ou moins inclinée, permettant une visualisation instantanée de l'impact des paramètres étudiés sur la réponse étudiée [73 ; 184].

III.3. Procédures expérimentales

III.3.1. Etude paramétrique du traitement des eaux polluées synthétique et réelles

III.3.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption du BM seul et en présence de sels sur les FA-T

Dans notre travail, nous utiliserons le plan composite centrée (CC) pour étudier l'efficacité des feuilles d'artichaut traitées (FA-T) pour éliminer le bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse seule et en présence du NaCl, CaCl₂ et FeCl₃. Le plan composite centré permet de modéliser efficacement une réponse avec une courbure en ajoutant des points centraux et axiaux au plan factoriel déjà exécuté. Le nombre d'expériences est calculé par l'équation 9 :

$$N=2^k+2k+N_0 \quad (\text{Éq 9})$$

Où k nombre de facteurs étudiés. Et N₀ nombre de répétitions au centre.

Les tableaux 11 et 12 présentent le domaine expérimental d'étude, en indiquant les valeurs minimales et maximales de chaque facteur étudié.

Tableau 11 : Domaine expérimental de l'adsorption du BM seul sur FA-T

Variables	Symbols	Niveau *	
		-1	+1
[BM] _i (mg/L)	X ₁	50	200
Masse (mg)	X ₂	30	200
pH	X ₃	2	12

Tableau 12: Domaine expérimental de l'adsorption du BM sur FA-T en présence des sels

Variables	Symboles	Niveau *	
		-1	+1
[Sel] _i (mg/L)	X ₁	100	700
Masse (mg)	X ₂	125	500
pH	X ₃	7	12

*Les valeurs inférieures et supérieures pour chaque paramètre ont été déterminées en se basant sur des données issues de la littérature pour les eaux usées textiles brutes

Les tests d'adsorption (tableaux A2.1 et A2.2, Annexe 2) ont été réalisés dans un réacteur en batch en agitant pendant 120 min les solutions synthétiques colorées (50 ml) du BM seul et en présence de chaque sel (48 ml de la solution de BM et 2 ml de la solution contenant le sel (NaCl, CaCl₂ et FeCl₃). Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres affectant la capacité de l'adsorption du BM tels que la masse de l'adsorbant (FA-T), le pH, la concentration initiale du colorant (BM) et la concentration en sel.

III.3.1.2. Etude paramétrique de l'adsorption du BM seul et en présence de sels par MnO₂

Dans un bécher de 100 ml, on place 50 ml de l'eau textile polluée chargée (synthétique) (paragraphe II.3.2.) avec des masses bien définies du dioxyde de manganèse pendant une durée de contact bien déterminée à pH constant de 8 dans le domaine expérimental cité dans le tableau 13. Le mélange est placé sur un agitateur magnétique à température ambiante. L'absorbance finale est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible avec une longueur d'onde du bleu de méthylène de 664 nm.

Tableau 13: Domaine expérimental (CC) de l'adsorption du BM sur MnO₂ dans une eau textile chargée en colorant et sel

Paramètres	Niveau (-1)	Niveau (+1)
Dose (MnO ₂) (mg/L) (X ₁)	1	6
Temps de contact (min) (X ₂)	15	180

III.3.2. Etude paramétrique du traitement des eaux usées réelles textiles

III.3.2.1. Suivi de la qualité des eaux de décharge d'une station d'épuration des eaux polluées : détection des paramètres hors normes marocaines

Le suivi de la qualité des eaux rejetées a été réalisé pendant une durée de 30 jours pour vérifier la capacité de la station de l'épuration à rejeter des eaux respectant les normes marocaines. Le contrôle était basé sur la mesure de diverses caractéristiques analytiques (pH, conductivité, solides totaux en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO₅), azote total Kjeldahl (NTK), cuivre (Cu), Fer (Fe), Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Plomb (Pb)), et en les comparant aux normes marocaines.

III.3.2.2. Etude paramétrique et optimisation du traitement de rejet

Le traitement des eaux usées de décharge textiles par adsorption sur les FA-T dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière ; par conséquent, il est utile de réaliser une méthodologie de surface de réponse (MSR) pour déterminer les conditions de fonctionnement optimales pour chaque variable qui assurent l'élimination maximale des polluants avec la dose minimale de l'adsorbant (FA-T) pendant le minimum du temps (paramètres les plus importants pour l'industrie d'un point de vue économique). Le plan expérimental utilisé dans notre étude est un plan composite central (CC) avec deux niveaux et deux facteurs (dose d'adsorbant et temps de contact) (tableau 14). Un plan central composite ($n^k + nk + N_0$) est utilisé, où n = nombre de niveaux et k = nombre de facteurs (ici $n = 2$ et $k = 2$) N_0 points au centre. Donc $2^2 + 2 * 2 + 3 = 11$ est le nombre total d'expériences nécessaires pour cette étude.

Tableau 14: Domaine de plan composite centré pour le traitement par biosorption sur les FA-T

Variables	Symboles	Niveau	
		-1	+1
Dose de l'adsorbant (FA-T) (g. L ⁻¹)	X ₁	1,5	3
Temps (min)	X ₂	30	120

L'optimisation du traitement de l'adsorption est réalisée sur un échantillon de l'eau dont les valeurs des paramètres de qualité sont en dehors des normes fixées par les autorités marocaines (tableau 10). Ces paramètres sont la DCO, le Cu (II) et la conductivité. Par conséquent, les réponses étudiées lors de l'optimisation sont l'élimination de la matière organique (MO en %), l'élimination des ions de cuivre (Cu II en %) et le pourcentage de réduction de la conductivité (%). Il est noté que toutes les études de l'adsorption dans la partie de traitement de rejet textile réel sont réalisées

sur des eaux rejetées récupérées à la sortie de la station d'épuration et dont les valeurs des paramètres de qualité sont présentées dans le tableau 10.

Le mélange de l'adsorbant et de l'eau déchargée est agité à une vitesse d'agitation constante (400 tr / min) sur un agitateur mécanique thermostatique à température ambiante 23°C. Après un temps spécifique (t), les échantillons ont été centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 2-15) et analysés. Le tableau A2.3, annexe 2, présente les conditions expérimentales de dose de l'adsorbant et de temps d'agitation (t) pour chaque expérience donnée par le logiciel JMP¹¹ en se basant sur des données du tableau 13. Le logiciel JMP¹¹ a été utilisé dans cette étude pour la conception statistique des expériences et l'analyse des données. Pour étudier l'effet de chaque facteur, la réduction de la concentration du polluant (%) pour chaque réponse est calculée comme suit (équations 10, 11 et 12) :

$$\text{Elimination de MO (\%)} = \frac{DCO(t = 0) - DCO(t = te)}{DCO(t = 0)} * 100 \quad \text{Éq (10)}$$

$$\text{Elimination du Cu(II) (\%)} = \frac{Cu(II)(t = 0) - Cu(II)(t = te)}{Cu(II)(t = 0)} * 100 \quad \text{Éq (11)}$$

$$\text{Réduction de la conductivité (\%)} = \frac{\text{Conductivité (t = 0)} - \text{Conductivité}(t = te)}{\text{Conductivité (t = 0)}} * 100 \quad \text{Éq (12)}$$

Où DCO (t = 0), DCO (t = te), Cu(II) (t = 0) et Cu(II) (t = te) sont respectivement les concentrations des MO (mg O₂/L) et les concentrations des ions cuivre Cu (II) (mg/L) respectivement avant et après adsorption ; La conductivité (t = 0) et la conductivité (t = te) sont les valeurs de conductivité (mS.cm⁻¹) respectivement avant et après adsorption.

La précision et la fiabilité du modèle appliqué (CC) seront jugées en analysant le coefficient de détermination R² et la probabilité p-valeur du modèle [186]. De plus, l'analyse de la variation et des conditions optimales seront fournies par le profileur prévision qui corrèle les réponses avec les aspects linéaires, quadratiques et d'interaction des paramètres.

III.3.3. Étude de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique sera testée dans deux systèmes statique et dynamique pour déterminer le système du traitement le plus efficace.

III.3.3.1. Description de la procédure expérimentale en adsorption

III.3.3.1.1. En système statique

III.3.3.1.1.1. Pour le rejet synthétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption du BM seul et en présence de sels, nous mettons un volume de 300 ml de l'eau textile synthétique dans un batch avec une masse de 750 mg des FA-T. Des échantillons du surnageant du mélange (adsorbat / adsorbant) sont prélevés toutes les 5 min puis centrifugés avec une centrifugeuse (Sigma 2-15). La concentration finale du BM est mesurée pour chaque prélèvement. La quantité adsorbée du BM est calculée à partir de l'équation 13 :

$$q_a = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Éq 10})$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et de l'équilibre du BM (mg. L^{-1}). V et m sont respectivement le volume d'adsorbat en solution (L) et la masse de l'adsorbant (g).

La même procédure est appliquée pour tous les systèmes étudiés en présence de sels (avec un volume de 300 mL contenant 288 mL de solution du BM (100ppm) et 12 mL de solution de sel(s) (466ppm).

III.3.3.1.1.2. Pour le rejet textile

Pour étudier la cinétique de l'adsorption des matières organiques (MO) et des ions cuivre (Cu II), nous prenons un volume de 600 ml d'eau rejetée dans un batch et une masse de 1,638 g de FA-T. Des échantillons du surnageant du mélange (adsorbat / adsorbant) sont prélevés toutes les 7 min puis centrifugés avec une centrifugeuse (Sigma 2-15). La concentration finale de matières organiques et des ions de cuivre (Cu(II)) est mesurée pour chaque échantillon. Ensuite, la concentration finale de la matière organique et des ions de cuivre est mesurée. La quantité adsorbée (q_a) de matière organique (MO) et de cuivre (II) (Cu (II)) est déterminée par la relation (équation 14) suivante :

$$q_a(i) = \frac{C_0(i) - C_e(i)}{m} V \quad (\text{Éq 14})$$

Où $C_0(i)$ et $C_e(i)$ sont respectivement les concentrations initiales et de l'équilibre du polluant (i) (mg. L^{-1}). V et m sont respectivement le volume d'adsorbat en solution (L) et la masse d'adsorbant (g).

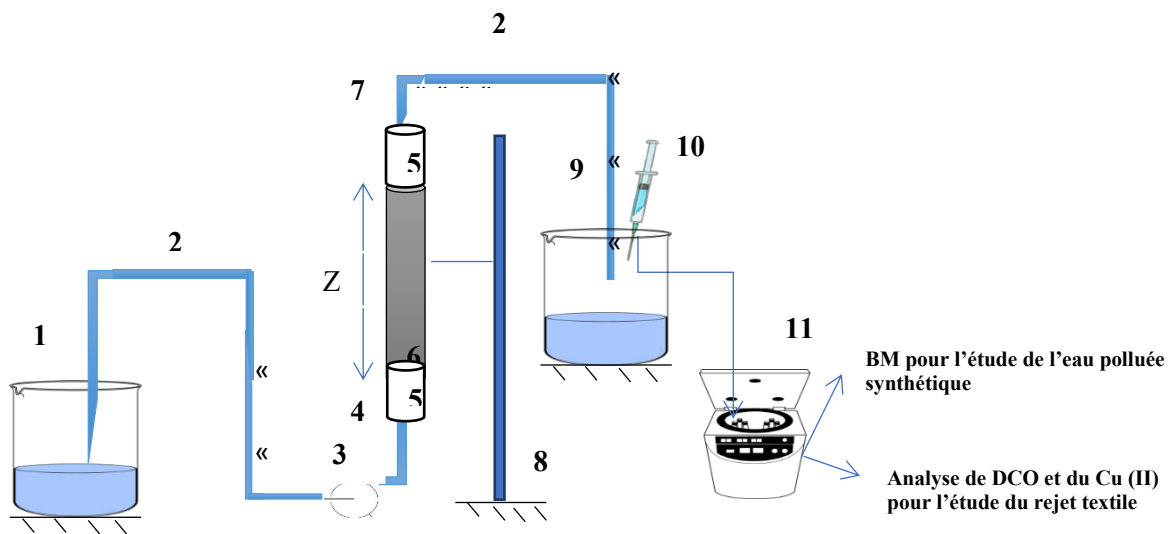
III.3.3.1.2. En système dynamique

III.3.3.1.2.1. Pour le rejet synthétique

L'adsorption en lit fixe est un processus dépendant du temps et de la distance à parcourir. Pendant l'adsorption, les particules de l'adsorbant dans la colonne accumulent le polluant de la solution jusqu'à ce que l'adsorbant soit saturé. Ce processus d'équilibrage est réalisé successivement, depuis l'entrée de la colonne jusqu'à la sortie du lit [187]. Le diagramme schématique des tests d'adsorption sur une colonne remplie est présenté sur la figure 8. Une masse de 750 mg des FA-T avec une granulométrie comprise entre 50 μm et 100 μm est pesée puis placée dans une colonne de verre de 30 mm de diamètre et de 25 cm de hauteur. La hauteur du lit Z des FA-T est mesurée (17,76 cm). Les tests sont réalisés à hauteur et débit de colonne fixes (10 ml / min). Un volume de 300 ml de l'eau synthétique du BM seul (100 ppm) a été utilisé et introduit en continu au sein de la colonne à l'aide d'une pompe. L'eau traitée est collectée dans un bûcher, puis centrifugée (Sigma 2-15) avant la mesure de la concentration du BM. La courbe de percée est décrite par le rapport C_t / C_0 (l'axe y), en fonction du temps t (l'axe x). Avec C_t , la concentration à la sortie de colonne et C_0 , la concentration à l'entrée de la colonne. La même procédure est appliquée pour tous les systèmes étudiés en présence de sels avec un volume de 300 ml de l'eau synthétique contenant 288 ml d'une solution du BM (100 ppm) et 12 ml de solution de(s) sel(s) de concentration 466 ppm.

III.3.3.1.2.2. Pour le rejet textile

Le même principe de l'adsorption suivie pour l'adsorption du BM en lit fixe est adopté pour le traitement du rejet textile en système dynamique avec quelques différences au niveau des conditions expérimentales. Une masse de 1,638 g des FA-T (granulométrie comprise entre 50 μm et 100) est pesée et placée dans une colonne de verre de diamètre 30 mm et de hauteur 25 cm, puis la hauteur du lit Z des FA-T est mesurée (20 cm). Les tests sont réalisés à hauteur et débit de colonne fixes (18 ml / min). Un volume de 600 ml d'eau évacuée a été utilisé et introduit en continu au sein de la colonne à l'aide d'une pompe. L'eau traitée est collectée dans un bûcher, puis centrifugée (Sigma 2-15) avant la mesure de la DCO et de la concentration en cuivre (II).



- 1-Bécher contenant l'eau de rejet (tableau 10)
- 2-Tube en silicone
- 3-Pompe péristaltique
- 4-Entrée de colonne
- 5-Coton
- 6-Partie de la colonne remplie par des FA-T
- 7- Sortie de colonne
- 8-Support de colonne
- 9- Bécher contenant l'eau après traitement
- 10- Seringue pour prélèvement
- 11- Centrifugeuse

Figure 8: Schéma du principe de l'adsorption sur colonne des FA-T

III.3.3.2. Modélisation des résultats expérimentaux de l'étude cinétique (en système statique et dynamique)

L'étude cinétique fournit des informations relatives au mécanisme de l'adsorption également sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide ainsi que sur la capacité d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques (en batch et en systèmes dynamiques) ont été proposés dans la littérature. Le tableau 15 regroupe les équations des différents modèles utilisés pour étudier les données cinétiques obtenues en statique et en dynamique.

Tableau 15: Modèles cinétiques pour les systèmes statiques et dynamiques

Système	Modèle	Equation	Variables et Constantes
Statique	Pseudo-premier ordre [188]	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$ (Éq 15)	q_t et q_e : la quantité adsorbée, respectivement, à un instant t et à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t : temps de contact (min); K_1 , K_2 et K_d : constantes de vitesse respectivement pour l'équation cinétique de la pseudo-première -ordre (min^{-1}), pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et diffusion intra-particulaire ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$); C : interception qui reflète l'effet de couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
	Pseudo-deuxième ordre [189]	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (Éq 11)	
	Diffusion intra-particulaire [190]	$q_t = K_d \times t^{1/2} + C$ (Éq 12)	
Dynamique	Thomas [191]	$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{K_{Th} q_{max} m}{Q}\right) - (K_{Th} C_0 t)$ (Éq 113)	C_0 and C_t : sont respectivement la concentration au temps $t = 0$ et au temps t (mg / L); t : temps de contact (min); K_{Th} est la constante de vitesse de Thomas ($\text{ml} / \text{mg} \cdot \text{min}$); q_{max} est l'absorption de l'adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); m : est la quantité d'adsorbant dans la colonne (g); Q est le débit ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$). K_{YN} est la constante de vitesse de Yoon et Nelson (min^{-1}); τ est le temps nécessaire pour une percée de 50% de l'adsorbat (min); K_{AB} est la constante de vitesse d'Adams-Bohart, $\text{L} / \text{mg} \cdot \text{min}$; N_0 est la capacité maximale de l'absorption du colorant par unité de volume de colonne de l'adsorbant, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; U_0 est la vitesse linéaire de la solution à traiter, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, elle est calculée en divisant Q par Z .
	Yoon-Nelson [192]	$\text{Ln}\left(\frac{C_t}{C_0 - 1}\right) = K_{YN} t - K_{YN} \tau$ (Éq 14)	
	Adams Bohart [193]	$\text{Ln}\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}$ (Éq 20)	

* NB: Les courbes de percée, ainsi que les courbes des différents modèles cinétiques en batch et sur la colonne, sont tracées à l'aide du logiciel OriginPro8 et Excel.

III.3.4. Etude des isothermes d'adsorption

III.3.4.1. Description de la procédure expérimentale

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour avoir des informations spécifiques et précises sur le processus d'adsorption. L'étude des isothermes est effectuée en variant la concentration initiale du BM (de 5 à 100 mg/L) pour les différents systèmes étudiés (en absence et en présence du sel) tout en gardant la masse de l'adsorbant (125 mg) dans un volume fixe du BM (50 ml du BM seul et 48 ml du BM; et 2 ml de solution de sel (466ppm) pour les autres systèmes du BM en présence de sels) avec un temps de contact constant de 120 min.

III.3.4.2. Modélisation des résultats expérimentaux

Afin d'expliquer l'adsorption du BM sur les FA-T dans les systèmes étudiés, les données de l'équilibre ont été étudiées en utilisant les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (tableau 16).

Tableau 16: les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich

Modèles isothermes	Equation
Langmuir [193]	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e}$ (Éq 215)
Freundlich [194]	$\text{Log}(Q_e) = \text{Log}(K_f) + \frac{1}{n_f} \text{Log}(C_0)$ (Éq 16)
Temkin [195]	$Q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e)$ (Éq 17)
Dubinin-Radushkevich [196]	$\text{Ln} q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ (Éq 24)

Où C_e est la concentration à l'équilibre en phase liquide (mg/L), q_e la quantité à l'équilibre de l'adsorbant (mg/g), q_m la quantité maximale de l'adsorbant par unité de sorbant (capacité de l'adsorbant) pour former une monocouche entière, b est la constante de Langmuir liée à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. K_f et n_f sont des constantes de Freundlich qui sont respectivement liées à la capacité de l'adsorption et à l'intensité ; K_T et B sont des constants de Temkin. β est la constante du modèle de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (DRK) qui donne l'énergie libre moyenne E de l'adsorption par molécule de l'adsorbant lorsqu'il est transféré à la surface du solide dans la solution et peut être calculé en utilisant l'équation 25 : $E = 1/\beta^{0.5}$ (Éq 18).

III.3.5. Etude thermodynamique

III.3.5.1. Description de la procédure expérimentale

Les paramètres thermodynamiques liés au phénomène de l'adsorption ont été également déterminés en faisant varier la température de la solution de 25 à 80°C (50 ml du BM seul (100 ppm) et 48 ml du BM (100 ppm) ; et 2 ml de solution de sel (466 ppm) pour les autres systèmes du BM en présence des sels avec une masse de 125 mg des FA-T). La concentration résiduelle en BM dans chaque système étudié est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre MAPADA V-1200 UV / visible. La mesure de l'absorbance est réalisée après centrifugation de la solution traitée en utilisant une centrifugeuse JPSELECTRA, SA (3500 tr / min). La teneur résiduelle en colorant est déterminée par interpolation à l'aide de courbes d'étalonnage préalablement établies.

III.3.5.2. Modélisation des résultats expérimentaux

Les paramètres thermodynamiques à savoir l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard, ΔH° et l'entropie standard ΔS° sont déterminés à l'aide des équations 26, 27 et 28 [197].

$$K_d = \frac{Q_m}{C_e} \quad (\text{Éq 26})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (\text{Éq 27})$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{Éq 19})$$

Où:

R est la constante des gaz parfaits 8,314 J / mol. K.

T est la température absolue (° K).

K_d est la constante de l'équilibre du processus de l'adsorption à chaque température.

Q_m est l'adsorption maximale à une certaine valeur de concentration de l'équilibre C_e qui a été fixée pour toutes les températures d'étude.

III.3.6. Etude paramétrique de la régénération

Le processus de la régénération et de la réutilisation de l'adsorbant est essentiel pour que l'adsorption soit économiquement rentable [174]. Dans cette étude, le choix des solvants régénérant a été fait en se basant sur une recherche bibliographique prenant en compte le mélange de polluants (organiques et inorganiques) éliminé par notre support (FA-T) [198 ; 199]. Les éluants choisis à cet effet sont l'éthanol-eau; HCl; NaOH; NaCl et l'eau distillée. Après adsorption, la colonne, décrite précédemment (figure 8), contenant le matériau adsorbant-adsorbats a été lavée

avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace de l'adsorbant (s) résiduel (s) à la surface du matériau puis lavé avec les solvants mentionnés ci-dessus séparément. Les différents paramètres qui affectent l'étude de la régénération ont été étudiés à l'aide de CC et les conditions expérimentales de la régénération sont décrites dans les tableaux 17 et 18. Au final, la colonne est relavée avec de l'eau distillée avant réutilisation. L'adsorbant régénéré est ensuite utilisé pour des tests de ré-adsorption. Le rendement de l'efficacité de régénération en terme ré-élimination d'un polluant i ou dans un système y (ER_i) est calculé par les équations 29, 30 et 31 (tableau 19).

Tableau 17: Domaine expérimental de la régénération des FA-T par les éluants (l'éthanol-eau; HCl; NaOH et NaCl)

Variables	Symboles	Niveau	
		-1	+1
[Eluant] (M)	X_1	0,05	0,5
Temps total de régénération (min)	X_2	30	120
Débit (mL/min)	X_3	1	10

Tableau 18: Domaine expérimental de la régénération des FA-T par de l'eau distillée

Variables	Symboles	Niveau	
		-1	+1
Temps total de régénération (min)	X_1	30	120
Débit (mL/min)	X_2	1	10

Tableau 19: Les équations de rendement de l'efficacité de régénération en terme ré-élimination d'un polluant i ou dans un système y (ER_i)

Équations	
<i>Pour l'étude du BM dans différents systèmes</i>	
$ER_y (\%) = \frac{\text{Capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré}}{\text{Capacité d'adsorption de l'adsorbant frais}} * 100$ (Éq 20)	
<i>Pour l'étude de rejet</i>	
$ER_i (\%) = \frac{\text{Capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré}}{\text{Capacité d'adsorption de l'adsorbant frais}} * 100$ (Éq 21)	
$ER_{\text{Conductivité}} (\%) = \frac{\text{Pourcentage de réduction de la conductivité avec l'adsorbant régénéré}}{\text{Pourcentage de réduction de la conductivité avec l'adsorbant Frais}} * 100$ (Éq 22)	

y : Les systèmes étudiés (BM, (BM ; NaCl), (BM ; CaCl₂), (BM ; FeCl₃), (BM ; Mélange des sels))

i : Polluants étudiés : MO, Cu(II)

ER_y : Efficacité de l'adsorbant à éliminer le BM dans les système étudiés (BM, (BM ; NaCl), (BM ; CaCl₂), (BM ; FeCl₃), (BM ; Mélange des sels)) après régénération (%)

ER_{MO} : Efficacité de l'adsorbant à éliminer la matière organique (MO) après régénération (%);

$ER_{Cu(II)}$: Efficacité de l'adsorbant à éliminer le cuivre en solution (Cu(II)) après régénération (%) et
 $ER_{Conductivité}$: Pourcentage de réduction de la conductivité après régénération de l'adsorbant (%).

Chapitre III:
Résultats et discussion

I. Introduction

Le but de ce chapitre est d'analyser et discuter les résultats expérimentaux obtenus pour comprendre et identifier les différents phénomènes de rétention (adsorbant-adsorbat) ainsi que d'interpréter les résultats de MSR obtenus par l'application du plan composite centré pour déterminer les paramètres et les facteurs influant l'étude du traitement du BM en l'absence de sels, BM en présence de sels ; matière organiques (MO) ; cuivre (II) (Cu(II)) et conductivité. Des études cinétiques, d'isothermes et thermodynamiques sont établies pour prédire le mécanisme de l'adsorption des différents polluants étudiés.

Enfin, après comparaison des différents solvants utilisés (Ethanol-eau ; Acide chlorhydrique (HCl) ; Chlorure de Sodium (NaCl), Hydroxyde de sodium (NaOH) ; Eau distillée), nous allons définir le meilleur éluant pour la régénération des FA-T avec le maximum d'efficacité de retraitement et nombres de cycle de réutilisation.

II. Caractérisation des feuilles d'artichaut avant et après traitement

II.1. Analyse qualitative

II.1.1. Diffraction des rayons X

La figure 9 présente les diffractogrammes des feuilles d'artichaut avant et après traitement. Le diffractogramme des FA-T (figure 9) montre la présence de trois raies dont l'intensité du second est plus grande que les autres. Ces raies se situent vers $2\theta = 14,08^\circ$; $16,78^\circ$ et $22,35^\circ$ correspondant respectivement aux diffractions des plans réticulaires (1-10), (110) et (002) attribués à la cellulose [200-202].

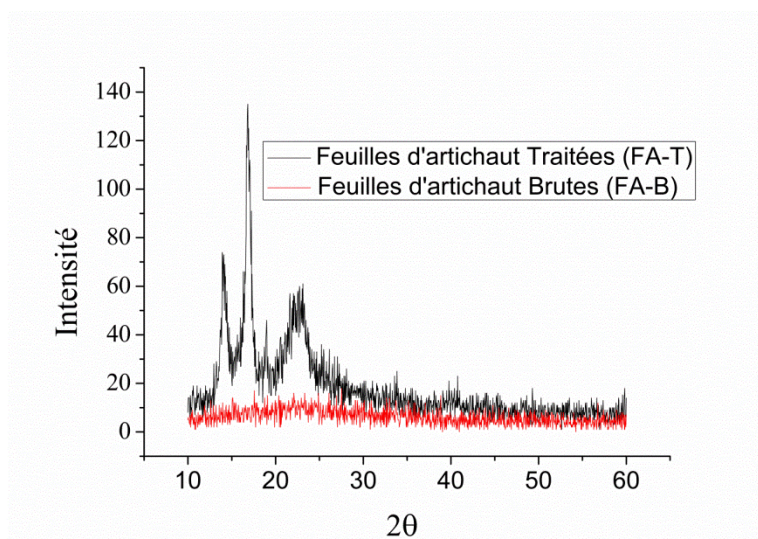


Figure 9 : Diffractogrammes des FA-B et FA-T

II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 10 présente les spectres infrarouges des feuilles d'artichaut avant (a) et après traitement (b). La caractérisation de la surface est essentielle pour justifier la capacité de l'adsorption et pour pouvoir prédire le mécanisme de l'adsorption via FA-T.

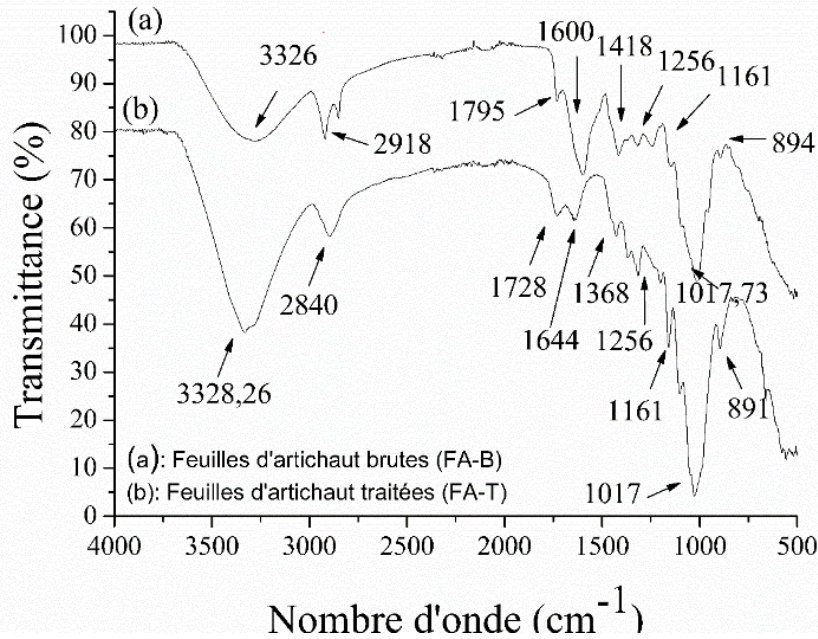


Figure 10 : Spectres IR des FA-B et FA-T

D'après la figure 10, nous observons que le profil des spectres des FA-B et FA-T est similaire, avec un déplacement léger vers les hautes et les basses valeurs de nombre d'ondes ce qui indique que le matériau n'a pas été totalement modifié par le traitement.

Les spectres montrent une large et forte bande de chevauchement située à 3326 cm^{-1} (pour FA-T) et $3328,62 \text{ cm}^{-1}$ (pour FA-B) qui est attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyle (OH), dans les alcools primaires et secondaires de lignine et de polysaccharides (cellulose et hémicellulose). Les bandes observées à 2918 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} respectivement pour FA-B et T-AL correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H de la cellulose [200 ; 202]. Les bandes à 1735 cm^{-1} et 1728 cm^{-1} pour respectivement FA-B et FA-T sont attribuées au groupeement carbonyle C=O des acides carboxyliques et / ou des esters des xylanes présents dans l'hémicellulose ainsi que les lignines [200 ; 202]. L'absorbance à 1368 cm^{-1} provient de la flexion C-H. L'absorbance à 1256 et 1161 cm^{-1} est liée à l'étirement symétrique et antisymétrique du C-O dans l'ester [201 ; 203].

La vibration squelettique de l'anneau pyranose C-O-C donne une bande proéminente à 1017 cm^{-1} et 1018 cm^{-1} respectivement pour FA-B et FA-T. Un petit pic aigu à 894 cm^{-1} et 891 cm^{-1} respectivement pour FA-B et FA-T correspond à la déformation glycosidique C-H avec contribution de vibration annulaire, qui est caractéristique des liaisons β -glycosidiques. L'analyse infrarouge montre que les groupes fonctionnels responsables de l'adsorption sont présents dans les FA-T [201 ; 203].

II.2. Analyse morphologique

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 11 présente les images au microscope électronique à balayage (MEB) pour les feuilles d'artichaut avant (FA-B) (a) et après le traitement chimique (FA-T) (b).

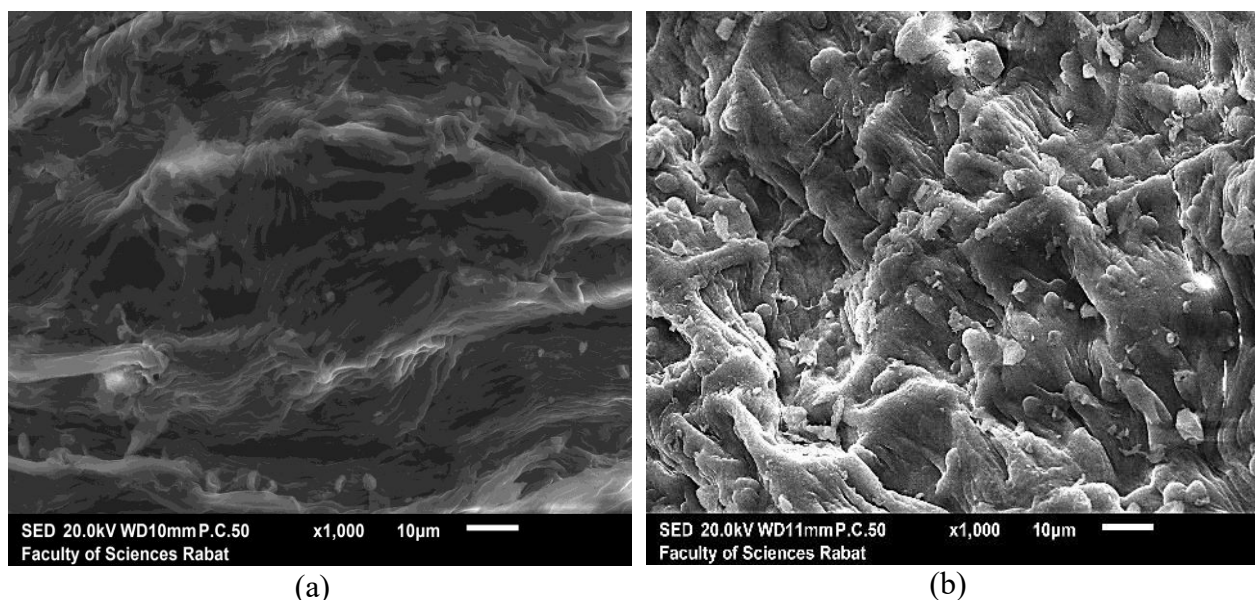


Figure 11 : Images MEB des FA-B (a) et FA-T (b)

La figure 11 indique la nature rigoureuse et amorphe des feuilles d'artichaut avec une structure non cristalline avant et après traitement. Nous notons la présence des pores dans l'image MEB des FA-T et leur absence pour les FA-B. Ce phénomène pourrait être interprété par le fait que l'opération de traitement chimique a induit un développement de la porosité en favorisant la mise en fonctionnement des pores naturels existant dans les feuilles d'artichaut brutes. Ainsi le traitement chimique effectué contribue à un nettoyage en profondeur des FA-B et à l'élimination des pigments naturels existant dans les feuilles d'artichaut, libérant ainsi les pores qu'elles occupent en augmentant la capacité d'adsorption des feuilles d'artichaut.

II.3. Analyse quantitative

II.3.1. pH du point de zéro charge (pH_{pzc})

D'après la figure 12, nous observons que la valeur du pH_{pzc} des FA-T est de 7,98. Par conséquent, si les FA-T sont appliquées pour le traitement des eaux dont le pH est supérieur au pH_{pzc} , la charge de surface de l'adsorbant sera chargée négativement. Ainsi, l'adsorbant devient attracteur, favorisant l'adsorption des polluants cationiques, entraînant une augmentation des forces électrostatiques entre la charge positive des polluants et la charge négative de l'adsorbant [204].

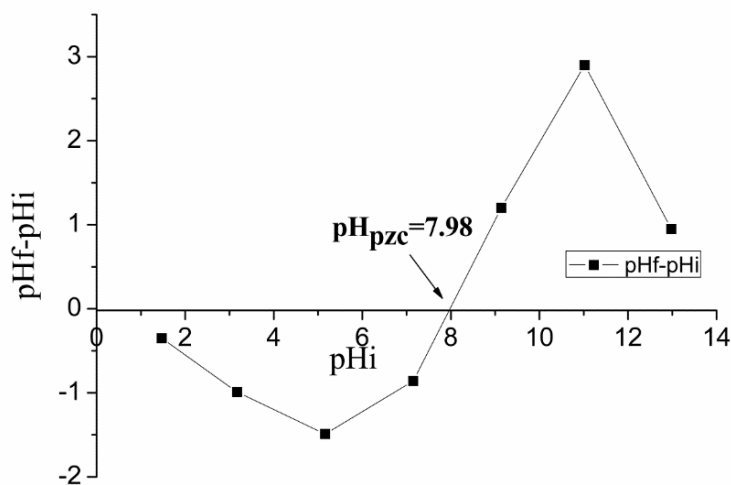


Figure 12 : pH du point de charge zéro pour les FA-T

II.3.2. Surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène a montré que la surface spécifique des FA-T ($789 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est plus grande que celle des FA-B ($215,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce qui explique la différence de morphologie observée par MEB avant et après traitement. Pourtant des valeurs totalement différentes ont été observées par la méthode de Sears $S_{\text{FA-B}} = 10,23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $S_{\text{FA-T}} = 151,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La différence observée est due au gonflement des pores lors de l'adsorption des molécules du BM. Pourtant les deux méthodes montrent une augmentation de la surface spécifique des feuilles d'artichaut après traitement chimique. Les comparaisons vont donc se faire en se basant sur les valeurs calculées par la méthode du Sears.

II.3.3. Dosage des groupements fonctionnels

Les résultats du titrage de Boehm (tableau 20) montrent que la quantité des fonctions acides (2,054 mmol. g⁻¹) est supérieure à celle de la base (0,883 mmol. g⁻¹). Par conséquent, la majorité des groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant sont acides. La présence de plus en plus de sites acides indiquent la présence de plus en plus de groupes oxygène [205].

Toutefois, la présence de fonctions phénoliques dans les FA-T indique l'efficacité d'adsorption de certains polluants organiques [206].

Tableau 20: Quantification des groupements de surface du FA-T (mmol. g⁻¹) par dosage du Boehm

Groupements de surface	FA-T (mmol. g ⁻¹)
Groupements carboxyliques	0,493
Groupement lactoniques	0,281
Groupement phénoliques	0,686
Groupement carbonyle	0,594
Acide total	2,054
Total de base	0,883

Notre support (FA-T), bien qu'il soit majoritairement acide, il présente des fonctions basiques à sa surface, ce qui lui confère une double réactivité vis-à-vis de la nature chimique du polluant à traiter.

II.3.4. Porosité

D'après le tableau 21, on observe que la porosité des FA-T (81,04%) est cinq fois supérieure à celle des FA-B (17,04%). Ce qui est confirmé par l'analyse MEB. Nous notons également que la valeur de porosité des FA-B est la plus faible par rapport aux différents *low-cost* adsorbants présentés dans le tableau 21, suivi des graines de dattes (25%) et les écorces de grenade (30,88%). Les pailles (71,21-85,28) et la cellulose (75-80%) ont la porosité la plus élevée. Ils viennent ensuite les écorces de riz, les zestes d'agrumes et les pastèques (68,66%). Une porosité moyenne a été observée pour les zestes d'orange (50%) et de banane (56,41%). Cela pourrait être dû à la différence de volume et de nombre de pores qui peuvent varier en fonction de la nature de la plante et également en fonction de la partie de la plante à partir de laquelle nous avons extrait le matériau (peau, graines ou noix, feuilles...) [207].

Cette variation pourrait également s'expliquer par la saturation des pores en pigments, en lipides et en d'autres composés naturellement présents à la surface de ces matériaux, aussi par la nature,

la morphologie et la taille de ces composés naturels. Cela peut confirmer la valeur observée pour les FA-T après un traitement chimique qui a nettoyé ces pores et les a libérés [208].

Tableau 21 : Valeurs de porosité de différents *low-cost* adsorbants

Adsorbants	Porosité (%)	Références
Peau de grenade	30,88	[209]
Peau de pastèque	68,66	[209]
Plante de pois verts	61,86	[209]
Peau d'orange	50	[210]
Noyaux de dates	25	[211]
Peau de banane	56,41	[212]
Peau d'agrumes	64	[212]
Cellulose	75-80	[213]
Balles de riz	63,64-68,94	[214]
Pailles	71,21-85,28	[214]
FA-B	17,16	Ce travail
FA-T	81,04	Ce travail

II.3.5. Test de lixiviation d'adsorbant

D'après les résultats des tests de lixiviation (tableau 22), nous observons que la libération de MO, de MES et de minéraux est plus importante aux pH basiques qu'aux pH acides. Cela montre que NaOH favorise la libération des composés existant dans les feuilles d'artichaut brutes.

Nous remarquons également que le relargage de MO, de MES et de minéraux est plus élevé pour FA-B et presque négligeable pour FA-T. Cette différence remarquable pourrait s'expliquer par l'effet de traitement chimique effectué pour les feuilles d'artichaut brutes principalement par solution de NaOH et qui a permis l'élimination de tous ces composés préalablement, ce qui explique par conséquent la stabilité du FA-T dans la gamme de pH étudiée.

Tableau 22 : Dosage du totale des solides en suspension (MES), de la matière organiques (DCO) et les minéraux (conductivité électrique) lixivié de FA-Bet FA-T

pH	DCO (mg O ₂ . L ⁻¹)					MES (mg. L ⁻¹)					Conductivité*(mS.cm ⁻¹)				
	2	4	7	8	12	2	4	7	8	12	2	4	7	8	12
FA-B	124	309	401	689	863	6	10	15	50	65	4,83	7,12	8,74	9,76	10,7
FA-T	0,009	0,001	0,05	0,1	0,17	0,2	0,7	0,01	0,98	1,7	0,72	0,8	0,43	0,61	0,68

* Valeur initiale (avant l'ajout du matériau) - Valeur finale (24 heures après l'ajout du matériau)

III. Traitement d'un rejet synthétique via adsorption sur FA-T

III.1. Etude paramétrique de l'adsorption du BM sur le FA-T : méthodologie de surface de réponse (MSR)

Afin de tester le pouvoir adsorbant des FA-T dans des conditions opératoires approximatives à celles du rejet réel, on a étudié l'effet des différents paramètres relatifs au système adsorbant/adsorbat sur l'efficacité de l'adsorption du BM par les FA-T. Une étude paramétrique est effectuée pour les différents systèmes (en présence et en absence des sels) dans un intervalle expérimental fixé.

III.1.1. Adsorption du BM sur les FA-T en mono-système

III.1.1.1. Validation du modèle

Le tableau 23 représente la matrice expérimentale du plan composite centré (CC) avec 17 expériences obtenues à l'aide du logiciel JMP¹¹ dans le domaine expérimental de l'étude. La dernière colonne présente les valeurs expérimentales de l'adsorption de BM par FA-T en mono-système (Colorant / FA-T) pour chaque expérience.

Tableau 23 : Matrice expérimentale du plan composite centré ainsi que le rendement d'adsorption du BM ($R_{BM}(\%)$) sur les FA-T

Expérience	[BM] (mg/L)	Masse (mg)	pH	$R_{BM}(\%)$
1	28,46	115	7	59,32
2	50	30	2	11,32
3	50	30	12	72,6
4	50	200	2	20,3
5	50	200	12	97,6
6	125	5,59	7	4,7
7	125	115	0,56	1,3
8	125	115	7	76,4
9	125	115	7	76,3
10	125	115	7	76,9
11	125	115	13,44	98,3
12	125	224,41	7	80,3
13	200	30	2	4,3
14	200	30	12	32,5
15	200	200	2	14,3
16	200	200	12	73,3
17	221,54	115	7	32,56

Afin d'obtenir des prédictions statiques approximatives des données de l'adsorption du BM sur FA-T calculé à l'aide de CC, il est d'abord nécessaire d'évaluer la validation du modèle choisi (CC),

par vérification de la corrélation entre les résultats expérimentaux et statistiques. Pour cela, l'analyse de la variance doit être effectuée.

Le R carré (0,92) relatif à l'étude du système BM/FA-T indique une bonne corrélation car sa valeur est très proche de 1 (Tableau 24). Cette corrélation est confirmée par la valeur p (0,0037) (tableau 25), strictement inférieure à 0,05. Cela indique l'efficacité et la fiabilité des prévisions statistiques données par le modèle CC pour l'étude de l'adsorption du BM/ FA-T [215].

Tableau 24 : Résumé de l'ajustement pour l'adsorption du BM sur les FA-T à l'aide du CC

R Carré	0,92
R Carré adjacente	0,83

Tableau 25: Analyse de la variance pour l'adsorption du BM sur FA-T en utilisant CC

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	18040,82	2004,54	9,44
Résidus	7	1485,67	212,24	Prob> F
Total	16	19526,48	-	0,0037*

*Indique que la valeur est inférieure à 0,05

III.1.1.2. Profileur de prévision

La figure 13 présente le profileur de prévision qui permet de suivre le taux d'adsorption du BM par les FA-T, en fonction de la variation des paramètres étudiés, ainsi que la détermination des valeurs optimales des facteurs dans le domaine expérimental de l'étude.

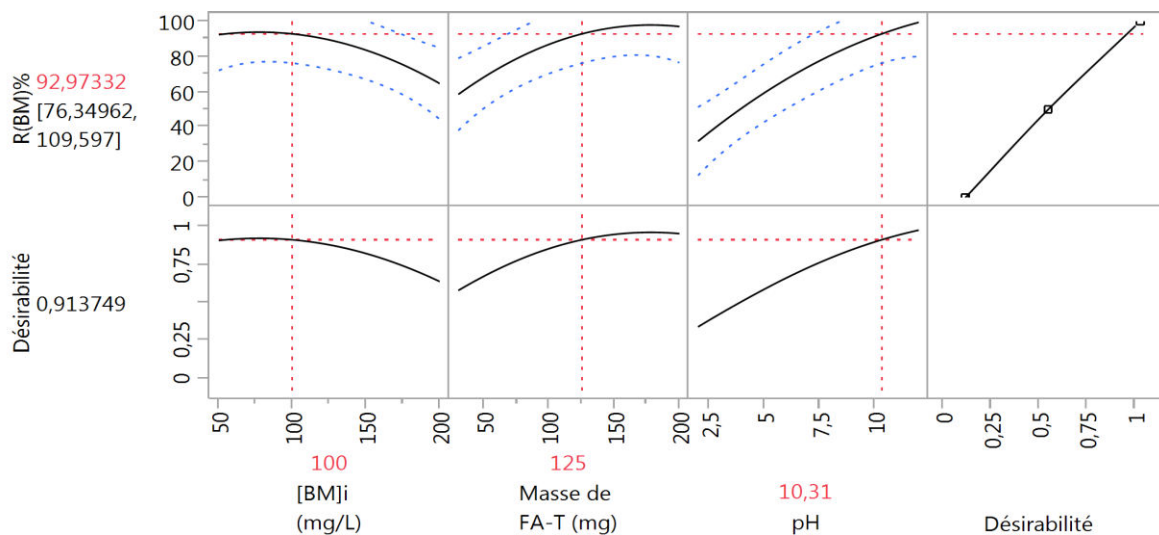


Figure 13 : Profileur de prévision des conditions optimales de l'adsorption du BM sur FA-T

A partir de la figure 13, nous observons que le rendement d'adsorption du BM reste constant lors de l'augmentation de la concentration initiale du BM de 50 mg / L à 100 mg / L. Cependant, une diminution des valeurs de rendement est observée au-dessus de 100 mg / L. Cela pourrait s'expliquer par la saturation des sites actifs d'adsorption [216]. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la masse a un effet positif sur l'élimination du BM par FA-T. En effet, l'accroissement de la dose des FA-T favorise le nombre de sites disponibles pour la fixation du BM, responsable sur le phénomène de décoloration [187]. Cependant, cette augmentation n'a plus d'effet au-delà de 500 mg. Cela pourrait être expliqué par la diminution des molécules du BM en solution, ce qui conduit à la diminution de la probabilité de contact/rencontre entre les FA-T et les molécules du BM. Pour le pH, on note que les meilleurs rendements d'adsorption du BM sont observés à pH basique. La surface de l'adsorbant pourrait être entourée par des ions H^+ , ce qui réduit l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites chargés négativement de l'adsorbant, par contre aux pH élevés, la concentration en H^+ diminue, ce qui conduit à une bonne interaction entre les ions colorants et les sites actif des FA-T [187 ; 216 -219].

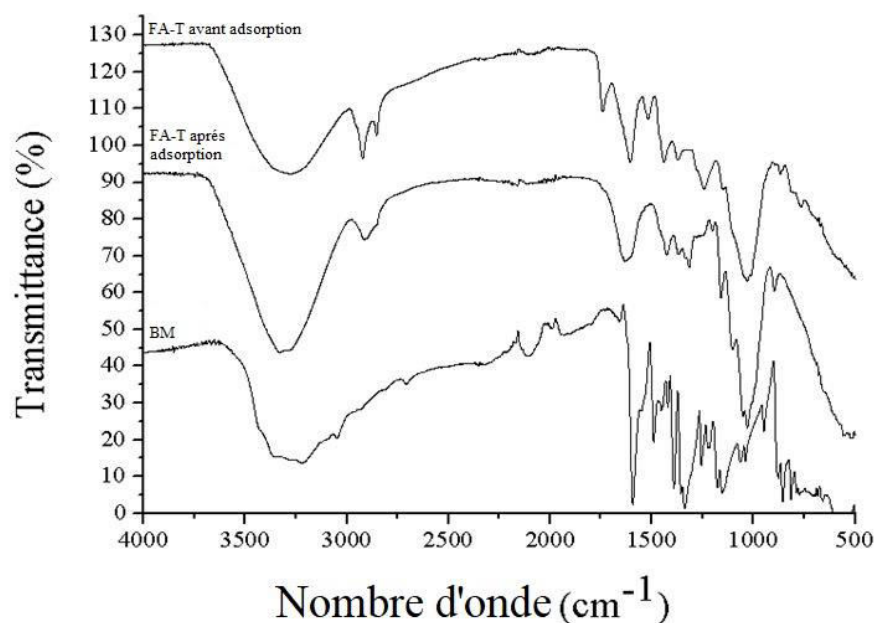


Figure 14 : Spectre IR du BM et FA-T avant adsorption et après adsorption du BM

Les spectres infrarouges du BM, FA-T avant et après adsorption sont illustré dans figure 14. Le spectre des FA-T après adsorption du BM, montre que les bandes d'adsorption correspondantes sont inférieures à celles des FA-T avant adsorption. Par conséquent, la caractérisation infrarouge montre que les molécules du BM ont été inclut dans les groupes fonctionnels des FA-T.

III.1.2. Adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels

III.1.2.1. Validation du modèle

Le tableau 26 présente la matrice expérimentale obtenue à l'aide du CC pour l'étude de l'adsorption du BM en présence de sels. Il regroupe 17 expériences ainsi que les rendements de l'adsorption du BM par les FA-T en présence de NaCl, CaCl₂ et FeCl₃ présentés respectivement dans les trois dernières colonnes.

Tableau 26: La matrice expérimentale du CC et l'efficacité d'adsorption du BM en présence de sels

Expérience	[Sel] (mg/L)	Masse (mg)	pH	R (BM ; NaCl) /FA-T (%)	R (BM ; CaCl ₂) /FA-T (%)	R (BM ; FeCl ₃) /FA-T (%)
1	100	125	7	65,30	67,20	67,90
2	700	125	7	77,10	79,50	80,90
3	400	312,5	7	77,50	80	80,90
4	100	500	7	69,40	71,20	73,10
5	700	500	7	80,30	81,90	84,51
6	400	125	9,5	87,90	90,10	89,90
7	100	312,5	9,5	82,50	83,90	85,10
8	400	312,5	9,5	89,40	90,10	92,30
9	400	312,5	9,5	89,10	90	92,70
10	400	312,5	9,5	89,10	89,90	92,50
11	700	312,5	9,5	93,10	94,10	96,20
12	400	500	9,5	90,70	92,50	95,40
13	100	125	12	87,90	88,90	90,01
14	700	125	12	89,70	92,40	92,90
15	400	312,5	12	88,90	89,70	90,10
16	100	500	12	85,10	85,30	90,80
17	700	500	12	90,80	93,70	91,10

À partir des résultats des tableaux 27 et 28, nous pouvons conclure que :

Les valeurs de R-carré (tableau 27) (0,99, 0,98 et 0,097 respectivement pour (BM ; NaCl), (BM ; CaCl₂) et (BM ; FeCl₃)) indiquent la forte relation entre les résultats expérimentaux et calculés, autrement, leur corrélation est importante [215].

La valeur p est (<0,001) inférieure au niveau significatif (0,05) pour (BM ; NaCl), (BM ; CaCl₂) et (BM ; FeCl₃) (tableau 28) [215]. Par conséquent, le modèle est adéquat pour la description de l'adsorption du BM par les FA-T en présence de sels.

Tableau 27 : Résumé de l'ajustement pour l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels à l'aide de CC

	(BM; NaCl)/FA-T	(BM ; CaCl ₂) /FA-T	(BM ; FeCl ₃) /FA-T
R carré	0,99	0,98	0,98
R carré ajusté	0,97	0,95	0,94

Tableau 28: Analyse de la variance pour l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels en appliquant le CC

Source	Degré de liberté			Rapport F		
	(BM; NaCl) /FA-T	(BM; CaCl ₂) /FA-T	(BM; FeCl ₃) /FA-T	(BM; NaCl) /FA-T	(BM; CaCl ₂) /FA-T	(BM; FeCl ₃) /FA-T
Modèle	9	9	9	54,64	34,97	30,91
Résidus	7	7	7	p-Valeur		
Total	16	16	16	<0,001*	<0,001*	<0,001*

* Indique que la valeur est inférieure à 0,05.

Le tableau 29 regroupe les coefficients ainsi que les p valeurs de chaque paramètre. Les paramètres qui influent significativement l'efficacité d'adsorption du BM en présence de sels sont ceux dont les termes ont une valeur p inférieur à 0,05. Nous observons donc d'après le tableau 29 que les facteurs influents les systèmes étudiés sont :

-Pour (BM ; NaCl) /FA-T, on a la concentration initiale de NaCl, le pH, l'interaction entre la concentration initiale de sel et le pH et la double interaction du pH ; les p-valeurs sont très faibles (<0,0001).

-Pour le système (BM, CaCl₂) / FA-T), on a la concentration initiale de CaCl₂, le pH et la double interaction du pH, avec p-valeur respectivement de <0,0001, <0,0001 et 0,0006.

-Et pour le système (BM ; FeCl₃ / FA-T), il y a la concentration initiale de FeCl₃, l'interaction entre la concentration initiale du sel, le pH et l'interaction double pH, avec valeur p respectivement de 0,0003, <0,0001, 0,0049 et 0,0005.

Tableau 29: Estimation des paramètres de l'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels

Terme	Estimation			Prob> t		
	(BM;NaCl) /FA-T	(BM; CaCl ₂) /FA-T	(BM; FeCl ₃) /FA-T	(BM;NaCl) /FA-T	(BM;CaCl ₂) /FA-T	(BM;FeCl ₃) /FA-T
Constante	89,47	90,59	92,55	<,0001*	<,0001*	<,0001*
[Sel] (mg/L) (100,700)	4,08	4,51	3,87	<,0001*	<,0001*	0,0003*
Masse (mg) (125,500)	0,84	0,65	1,33	0,1042	0,2746	0,0578
pH (7,12)	7,28	7,02	6,76	<,0001*	<,0001*	<,0001*
[Sel] (mg/L) *Masse (mg)	0,37	0,41	-0,53	0,4803	0,5227	0,4500
[Sel] (mg/L) *pH	-1,9	-1,39	-2,65	0,0069*	0,0581	0,0049*
Masse (mg)*pH	-1,13	-1,09	-1,23	0,0604	0,1194	0,1042
[Sel] (mg/L) *[Sel] (mg/L)	-1,87	-2,04	-1,842	0,0681	0,0955	0,1490
Masse (mg)*Masse (mg)	-0,37	0,26	0,16	0,6806	0,8133	0,8909
pH*pH	-6,47	-6,19	-6,99	0,0001*	0,0006*	0,0005*

A partir des coefficients du modèle (CC) (tableau 29) on peut anticiper l'efficacité de l'adsorption du BM par les FA-T en présence de NaCl, CaCl₂ et FeCl₃, à une valeur donnée de masse des FA-T, de concentration initiale en sels et du pH en utilisant les équations du modèle suivantes :

$$R(\text{BM}; \text{NaCl}) (\%) = 89,47 + 4,08 [\text{Sel}] + 0,84 \text{ masse} + 7,28 \text{ pH} + 0,37 [\text{Sel}] * \text{masse} - 1,9 [\text{Sel}] * \text{pH} - 1,13 \text{ masse} * \text{pH} - 1,87 [\text{Sel}] * [\text{Sel}] - 0,37 \text{ masse} * \text{masse} - 6,47 \text{ pH} * \text{pH} \quad (\text{Éq 23})$$

$$R(\text{BM}; \text{CaCl}_2) (\%) = 90,59 + 4,51 [\text{Sel}] + 0,65 \text{ masse} + 7,02 \text{ pH} + 0,41 [\text{Sel}] * \text{masse} - 1,39 [\text{Sel}] * \text{pH} - 1,09 \text{ masse} * \text{pH} - 2,04 [\text{Sel}] * [\text{Sel}] + 0,26 \text{ masse} * \text{masse} - 6,19 \text{ pH} * \text{pH} \quad (\text{Éq 24})$$

$$R(\text{BM}; \text{FeCl}_3) (\%) = 92,55 + 3,87 [\text{Sel}] + 1,33 \text{ masse} + 6,76 \text{ pH} - 0,525 [\text{Sel}] * \text{masse} - 2,65 [\text{Sel}] * \text{pH} - 1,23 \text{ masse} * \text{pH} - 1,84 [\text{Sel}] * [\text{Sel}] + 0,16 \text{ masse} * \text{masse} - 6,99 \text{ pH} * \text{pH} \quad (\text{Éq 25})$$

III.1.2.2. Profileur de prévision

D'après la figure 15 nous observons une légère augmentation du rendement d'adsorption du BM dans l'intervalle de masse (FA-T) entre 125 et 250 mg. Nous remarquons aussi la stabilisation du rendement au-dessus de 250 mg. L'efficacité du FA-T s'améliore visiblement en augmentant le pH de 7 à 10. Cette amélioration est maintenue constante au-dessus du pH = 10. Aussi l'adsorption du BM (92,97%) en mono-système est légèrement supérieure à l'adsorption du BM en présence du NaCl (84%), CaCl₂ (85,5%) et FeCl₃ (86,2%) à une concentration de sel de 100 mg / L. Cela pourrait s'expliquer par la diminution du nombre de charges négatives entre la surface FA-T (qui devient moins chargée négativement) et les molécules du BM dans les faibles concentrations du colorant et en présence des ions Na⁺, Ca²⁺ et Fe³⁺. Par conséquent, la diminution des forces d'attraction entre les surfaces FA-T et BM.

Nous notons également que l'augmentation de la concentration en sels de 100 à 500 mg / L conduit à une amélioration de l'efficacité de l'adsorption du BM. Une stabilité d'élimination du BM est observée au-delà de 500 mg / L. Kuo et al ; Fedoseeva et al [221 ; 222] ont rapporté que l'augmentation de la concentration en sel favorise la réaction de dimérisation du BM. En outre, Afroze et al [6] a expliqué ce comportement par la formation d'agrégats du BM par l'effet des ions de sels. Fondamentalement, l'augmentation de la concentration du sel pendant la réaction de dimérisation favorise l'élimination du BM.

Nous remarquons également que la nature du sel a un effet remarquable sur l'efficacité de l'adsorption dans les mêmes conditions de concentration initiale du sel, de masse et de pH. Les meilleurs rendements d'adsorption sont observés en présence de sel FeCl₃ suivi de CaCl₂ enfin NaCl dans l'ordre décroissant. Ceci pourrait s'expliquer par la favorisation de la force d'attraction

électrostatique entre les FA-T et les molécules du BM en présence des sels de NaCl et CaCl₂. Une augmentation de l'efficacité d'adsorption du BM par les FA-T par rapport à celle du BM en présence de NaCl et CaCl₂. Nous constatons aussi que la nature des sels utilisés influe la quantité du BM adsorbée sur les FA-T. Une meilleure adsorption est observée en présence de FeCl₃ (35,56 mg / g) et dans le cas du mélange des trois sels (Σ Sels) (38,6 mg / g) une diminution de 2% est obtenue à l'aide de CaCl₂. La plus faible quantité adsorbée du BM est observé dans le cas du sel monovalent NaCl (24,5 mg / g). Cela signifie que le sel trivalent (FeCl₃) contribue au remplacement de l'effet d'attraction électrostatique par un effet répulsif, ce qui conduit à une augmentation de la force ionique et par conséquent à l'augmentation de l'efficacité d'adsorption [220 ; 222].

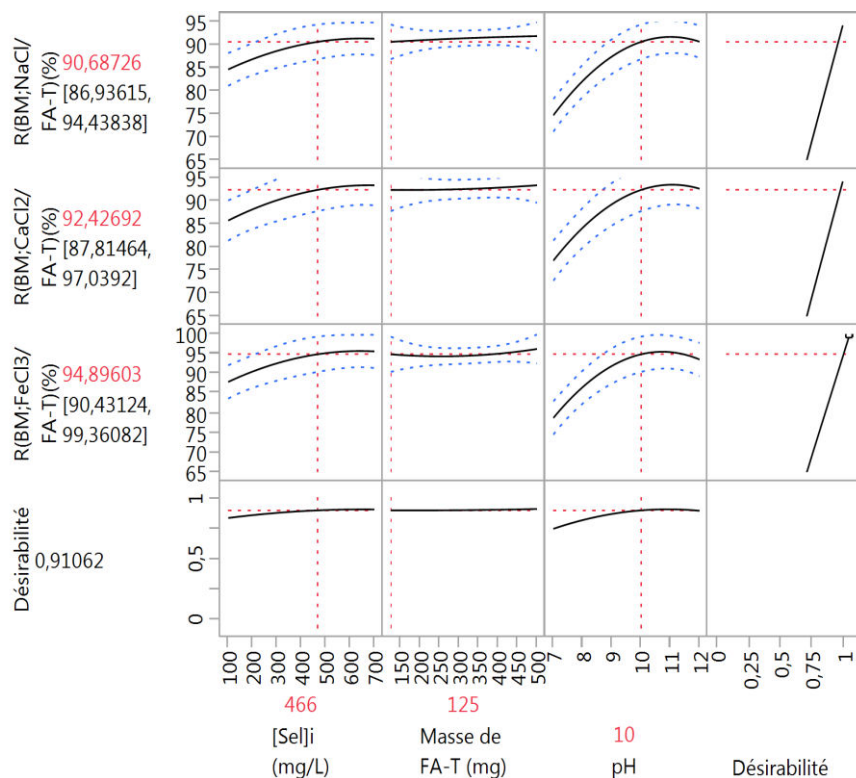


Figure 15 : Profil de prévision des conditions optimales de l'adsorption du BM en présence de NaCl, CaCl₂ et FeCl₃

La figure 16 présente les images pour les solutions du BM étudiées dans les différents systèmes avant (tubes à gauche) et après (tubes à droite) adsorption du BM en l'absence et en présence de sels sur les FA-T dans les conditions optimales extraites des profilers.

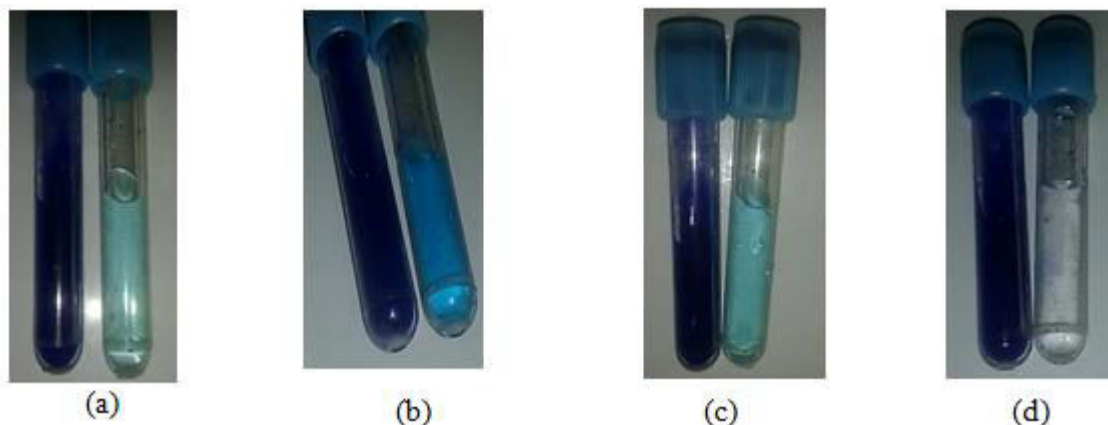


Figure 16 : Images des solutions du BM (sans sel) (a); BM avec NaCl (b) ; BM avec CaCl₂ (c) et BM avec FeCl₃(d) avant et après adsorption sur FA-T dans des conditions de fonctionnement optimales

III.2. Cinétique d'adsorption du BM sur FA-T en absence et en présence de(s) sel(s)

III.2.1. En système statique

L'étude cinétique est indispensable pour décrire le mécanisme d'adsorption. La figure 17 représente l'évolution de la quantité adsorbée du BM dans les différents systèmes étudiés en fonction du temps.

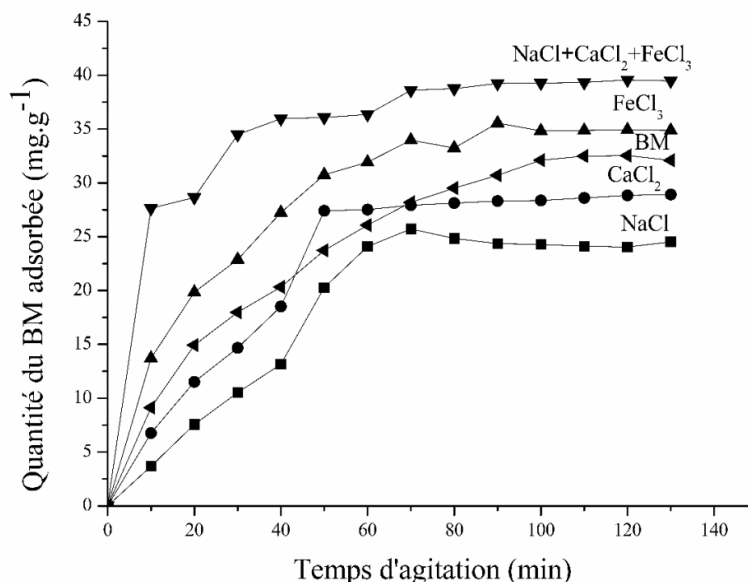


Figure 17 : Cinétique d'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de sels (séparément et en mélange)

Nous constatons que du 0 à 20 min le taux d'adsorption du BM était très rapide et important en présence du mélange de sels suivi de FeCl₃, BM seul, CaCl₂ et NaCl. Les quantités adsorbées les moins importantes du BM ont été observées avec les électrolytes monovalents (Na⁺) et divalents (Ca²⁺). Afroze et al. 2016 [6] ont rapporté que ce comportement s'explique peut-être par le fait que la densité de charge de surface a augmenté en passant d'ions monovalents divalents à tétravalents ce qui favorise l'augmentation de la force ionique et donc l'élimination du BM.

La quantité du BM adsorbée dans le mélange des sels dépasse celle du BM en présence de FeCl₃ ce qui peut être dû à l'augmentation de la force ionique résultant de la formation d'un acide fort et d'un alcali. Cette force ionique importante améliore l'élimination du BM basée sur les interactions électrostatiques [6]. Nous remarquons également qu'avec l'augmentation du temps de contact, la quantité adsorbée augmente. Par conséquent, l'efficacité de sorption du BM seul et en présence de NaCl, CaCl₂, FeCl₃ et du mélange de(s) sel(s) augmente avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à 100, 80, 50, 90 et 70 min respectivement.

III.2.1.1. Modèle cinétique en système discontinu

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption, et d'explorer le mécanisme d'adsorption pour le système d'adsorption (colorant/FA-T); (colorant; sel)/FA-T) et (colorant; \sum Sels/FA-T) nous avons étudiées les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second-ordre et intraparticulaire.

Tableau 30: Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur les FA-T dans un système différent

Modèle Cinétique		BM /FA-T	(BM;NaCl) /FA-T	(BM;CaCl ₂) /FA-T	(BM;FeCl ₃) /FA-T	(BM;Σ Sels) /FA-T
Pseudo première ordre	R^2	0,813	0,714	0,595	0,875	0,741
	q_e (mg/g)	52,040	7,651	16,010	22,770	13,303
	K_1 (min ⁻¹)	0,042	-0,026	0,030	0,029	0,026
Pseudo deuxième ordre	R^2	0,995	0,764	0,982	0,985	0,997
	q_e (mg/g)	39,062	36,100	36,110	39,060	40,980
	K_2 (g,mg ⁻¹ , min ⁻¹)	3,614.10 ⁻⁴	5,464.10 ⁻⁴	9,940.10 ⁻⁴	1,854.10 ⁻³	7,377.10 ⁻⁵
Diffusion intra-particulaire	R^2	0,977	0,875	0,877	0,914	0,751
	K_{int} (mg,g ⁻¹ , min ^{1/2})	3,351	2,876	2,610	4,117	4,576

Les valeurs des constantes des modèles cinétiques de l'adsorption du BM par les FA-T pour les systèmes étudiés sont regroupées dans (Tableau 30). Les résultats montrent que les coefficients de corrélation R^2 pour les représentations linéaires des équations de pseudo-second ordre étaient proches de 1 avec une valeur de 0,995, 0,764, 0,982, 0,985 et 0,997 respectivement pour (BM/FA-T), (BM;NaCl/FA-T), (BM;CaCl₂/FA-T), (BM;FeCl₃/FA-T) et (BM;ΣSels/FA-T). La quantité adsorbée calculée par l'équation du pseudo-deuxième ordre est proche de la quantité expérimentale adsorbée ($q_{m, cal} (BM / FA-T) = 39,062 \text{ mg.g}^{-1}$; $q_{m, cal} (BM; NaCl / FA-T) = 36,20 \text{ mg.g}^{-1}$, $q_{m, cal} (BM; CaCl_2 / FA-T) = 36,11 \text{ mg.g}^{-1}$, $q_{m, cal} (BM; FeCl_3 / FA-T) = 39,06 \text{ mg.g}^{-1}$, $q_{m, cal} (BM; \Sigma sels / FA-T) = 40,98 \text{ mg.g}^{-1}$); $q_{m, exp} (BM / FA-T) = 32,541 \text{ mg.g}^{-1}$; $q_{m, exp} (BM; NaCl / FA-T) = 24,84 \text{ mg.g}^{-1}$; $q_{m, exp} (BM; CaCl_2 / FA-T) = 27,4 \text{ mg.g}^{-1}$; $q_{m, exp} (BM; FeCl_3 / FA-T) = 34,84 \text{ mg.g}^{-1}$, $q_{m, exp} (BM; \Sigma sels / FA-T) = 39,24 \text{ mg.g}^{-1}$). Ces valeurs confirment que le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus applicable en cas de décoloration du BM dans les différents systèmes étudiés. Les résultats suggèrent que le processus d'adsorption du colorant est attribué une adsorption chimique, même si l'adsorption physique et l'adsorption chimique peuvent être difficiles à distinguer dans cette situation [158].

Mécanisme de diffusion : Une multi-linéarité est montrée dans les résultats de la diffusion intraparticulaire (figure 18) qui peut signaler la présence de deux ou plusieurs étapes dans ces systèmes d'adsorption.

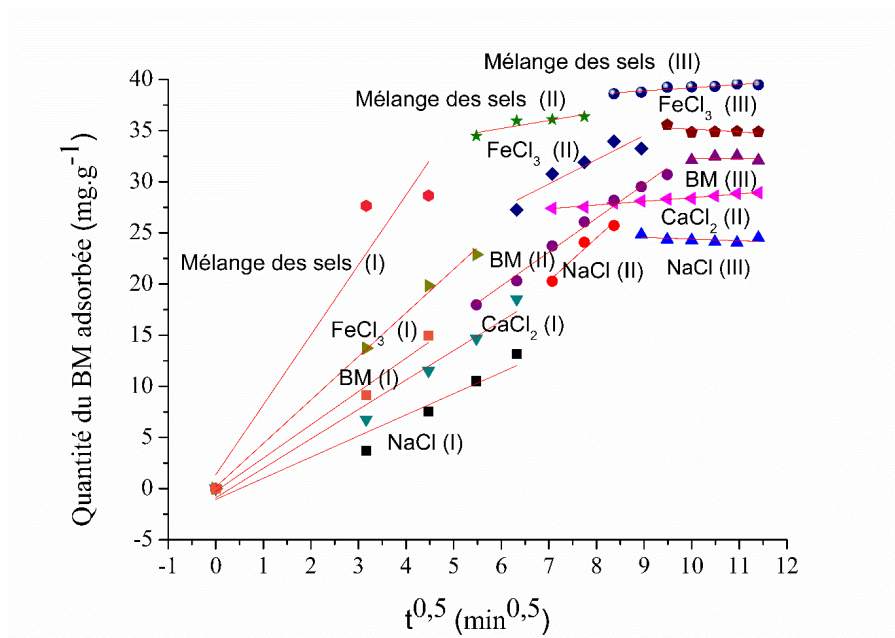


Figure 18 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour BM/FA-T, (BM + Sel(s) / FA-T et (BM ; ΣSels) / FA-T

Nous nous sommes basés sur l'analyse expérimentale rapportée par Alzaydien [158], le processus de notre résultat expérimental peut être subdivisé en trois étapes comme le montre la figure 18 :

-Étape 1 (l'adsorption de surface externe): Cette étape est l'étape la plus courte pour (BM / FA-T) et (BM; Σ Sels / FA-T) par rapport aux autres étapes dans les mêmes systèmes (0-20 min), cette étape prend (0-30 min) pour (BM; NaCl / FA-T) et (BM; FeCl₃ / FA-T) et 50 min pour (BM; CaCl₂ / FA-T).

-Étape 2 (Contrôle de diffusion intra-particulaire) : c'est l'étape la plus longue pour (BM ; CaCl₂ / FA-T) (de 50 à 130 min) et c'est la dernière étape du processus d'adsorption pour ce système. Cette étape dure respectivement 70 min, 40 min et 50 min pour (BM / FA-T), (BM ; FeCl₃ / FA-T) et (BM ; Σ Sels / FA-T), et celle-ci ne prend que 30 minutes pour (BM ; NaCl / FA-T).

-Étape 3 (adsorption à l'équilibre final) : elle prend la même durée que l'étape 2 pour (BM ; FeCl₃ / FA-T) et c'est l'étape la plus longue pour le système (BM ; Σ Sels / FA-T).

Tableau 31: Paramètres cinétiques des différents étapes de la diffusion intra-particulaire pour BM / FA-T, (BM; Sel) / FA-T et (BM; Σ Sels) / FA-T.

Systeme	Etape	Paramètre de diffusion intra-particulaire		
		R ²	K _{int} (mg. g ⁻¹ . min ^{1/2})	I
BM/FA-T	I	0,977	3,255	-0,266
	II	0,988	3,306	-0,018
	III	-	0,009	32,206
(BM;NaCl) /FA-T	I	0,926	2,068	-1,055
	II	0,920	4,220	-9,251
	III	0,098	-0,167	26,066
(BM;CaCl ₂) /FA-T	I	0,970	2,876	-0,885
	II	0,983	0,361	24,829
(BM;FeCl ₃) /FA-T	I	0,996	4,255	0,162
	II	0,815	2,369	13,201
	III	0,282	-0,274	37,884
(BM; Σ Sels) /FA-T	I	0,870	6,836	13,365
	II	0,721	0,779	30,535
	III	0,852	0,309	36,098

III.2.2. En système dynamique

L'effet de différents sels minéraux sur l'adsorption du BM dans le système continu est présenté dans la figure 19. Les courbes de percée montrent que l'effet de la nature des sels sur l'adsorption du BM sur les FA-T dans le système dynamique est le même que celui observé dans le système statique. En présence de NaCl et de CaCl₂, le front de la zone d'adsorption a rapidement atteint le sommet de la colonne où la colonne était saturée précocement. Il en résulte une courbe plus raide

avec un temps de percée et d'épuisement relativement précoce a entraîné moins d'adsorption. Comparé aux autres systèmes étudiés. La présence de FeCl_3 et du mélange des sels a entraîné un temps de contact plus long ainsi qu'une zone d'adsorption peu profonde.

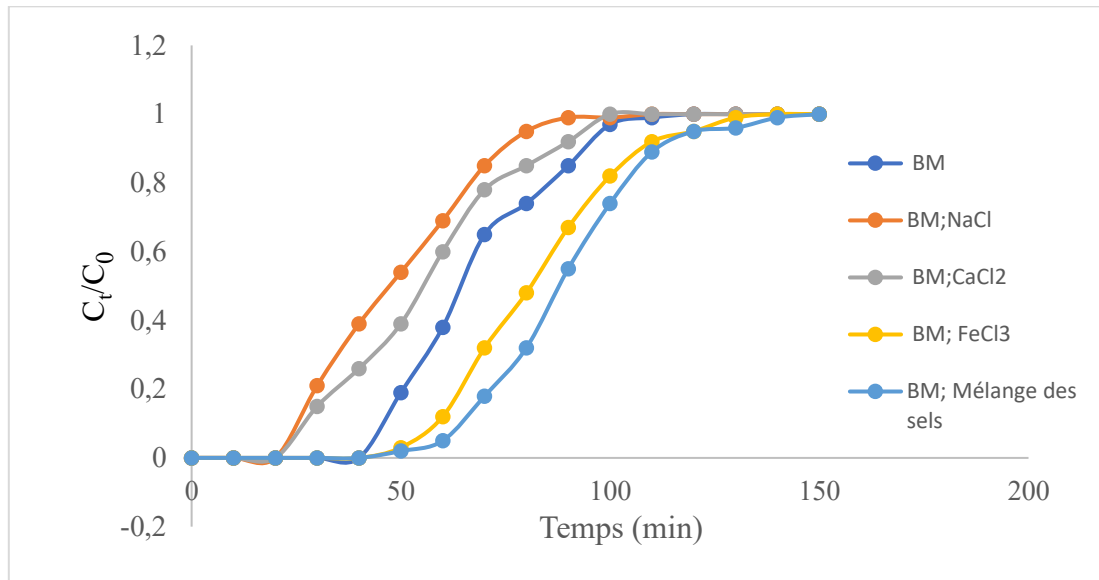


Figure 19: Courbe de percée de l'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de sels (séparément et en mélange)

Tableau 32 : Constantes cinétique de l'adsorption du BM en présence et absence de sels dans un système continu

Modèle Paramètres	Thomas			Yoon-Nelson model			Adams -Bohart		
	R ²	K _{Th} (L. min ⁻¹ . mg ⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	K _{AB} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	N ₀ (mg.L ⁻¹)
MB/ FA-T	0,9756	7 10 ⁻⁴	87,93	0,823	3,6 10 ⁻⁶	49,56	0,7781	5,15 10 ⁻⁵	0,69
MB; NaCl/ FA-T	0,9673	9.33 10 ⁻⁴	62,90	0,892	7,3 10 ⁻⁷	52,62	0,80	6,37 10 ⁻⁵	0,063
MB; CaCl ₂ / FA-T	0.9962	7.07 10 ⁻⁴	72,97	0,920	8,3 10 ⁻⁷	59,23	0,892	6,38 10 ⁻⁵	0,076
MB; FeCl ₂ / FA-T	0.9857	9.18 10 ⁻⁴	110,48	0,770	9,3 10 ⁻⁷	69,36	0,732	6,33 10 ⁻⁶	0,086
MB; ∑ Sels/FA-T	0.9914	9.15 10 ⁻⁴	119,41	0,805	4,3 10 ⁻⁷	75,65	0,766	9,85 10 ⁻⁴	0,096

Les données expérimentales sont accordées par le modèle de thomas car son coefficient de détermination est le plus proche de 1 dans tous les systèmes étudiés (dont les paramètres du modèle sont répertoriés dans le tableau 32).

Les valeurs de quantités adsorbées changent avec la nature du sel. Le bon ajustement des données expérimentales avec le modèle de Thomas indique que la diffusion externe et interne ne sera pas l'étape limitant [223, 224].

On remarque aussi que les valeurs de quantité adsorbée en système dynamique sont 2 fois plus grandes que celle observé dans les systèmes statiques (Statique : ($Q_{BM} = 39,06 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, NaCl} = 36,10 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, CaCl_2} = 36,11 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, FeCl_3} = 36,09 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, Mélange de sels} = 40,98 \text{ mg. g}^{-1}$) et colonne (($Q_{BM} = 87,93 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, NaCl} = 62,09 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, CaCl_2} = 72,97 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, FeCl_3} = 110,98 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, Mélange de sels} = 119,41 \text{ mg. g}^{-1}$). Cela est pourrait être expliquer par le fait que pour le mode discontinu, en raison du transfert de masse et de sa force motrice, le taux d'adsorption diminue, car la concentration des polluants diminue dans le milieu, tandis que dans un lit fixe, la concentration initiale est toujours la même. Deuxièmement, il est impossible d'atteindre des concentrations résiduelles très faibles, car de très fortes doses d'adsorbant seraient nécessaires, alors que, en lit fixe, la concentration sera proche de zéro jusqu'à ce que le point de percé soit atteint [225].

III.3. Isotherme d'adsorption du BM sur les FA-T en absence et en présence de(s) sel(s)

Afin d'expliquer l'adsorption du BM sur les FA-T dans les systèmes étudiés, les données d'équilibre ont été étudiées à l'aide des modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Les paramètres d'isothermes et les coefficients de régression sont indiqués dans (Tableau 33).

Tableau 33: Paramètres des tracés d'isothermes d'adsorption pour (BM / FA-T), (BM ; NaCl / FA-T), (BM ; CaCl₂ / FA-T), (BM; FeCl₃ / FA-T) et (BM; ΣSels / FA-T).

Isotherme	Paramètres	Adsorbat/ Adsorbant				
		BM /FA-T	(BM ;NaCl) /FA-T	(BM ;CaCl ₂) /FA-T	(BM ; FeCl ₃) /FA-T	(BM ; ΣSels) /FA-T
Langmuir	$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	52,630	0,502	0,225	0,077	4,536.10 ⁻⁴
	B	0,050	-50,304	-49,328	-25,460	-19,403
	R²	0,994	0,999	0,995	0,997	0,987
Freundlich	1/n _f	0,835	1,362	1,587	1,645	2,740
	K_f	2,518	2,208	4,049	6,435	28,511
	R²	0,994	0,954	0,939	0,990	0,982
Temkin	B_T (J/mol)	22,450	0,155	0,161	0,141	0,201
	K_T (L/g)	0,913	0,481	3,675.10 ⁻³	3,531.10 ⁻⁵	0,083.10 ⁻¹⁴
	R²	0,853	0,962	0,976	0,900	0,908
Dubinin Radushkevich	E (K _J /mol)	1,000	2,646	1,732	1	3
	q_s (mg/g)	21,137	15,782	18,179	19,136	26,45
	β (K _J ² /mol ²)	1.10 ⁻⁶	7.10 ⁻⁷	3.10 ⁻⁷	1.10 ⁻⁷	9.10 ⁻⁹
	R²	0,868	0,883	0,910	0,865	0,944

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour déterminer la capacité maximale de fixation des polluants et pour identifier les types d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich nous ont permis de calculer les paramètres d'adsorption. Nous avons constaté que les valeurs de coefficients de corrélation de Langmuir et de Freundlich sont très proches de 1 pour tous les systèmes étudiés. Cependant, pour l'isotherme de Langmuir, la quantité adsorbée calculée par le modèle de ce modèle est différente de la quantité adsorbée expérimentale ($q_{m,cal}$ (BM / FA-T) = 52,630 mg.g⁻¹; $q_{m,cal}$ (BM; NaCl/FA-T) = 0,502 mg.g⁻¹, $q_{m,cal}$ (BM;CaCl₂/FA-T) = 0,225 mg.g⁻¹, $q_{m,cal}$ (BM;FeCl₃/FA-T) = 0,077 mg.g⁻¹, $q_{m,cal}$ (BM;Σsels/FA-T) = 4,536.10⁻⁴mg.g⁻¹); $q_{m,exp}$ (BM/FA-T) = 32,541 mg.g⁻¹; $q_{m,exp}$ (BM; NaCl / FA-T) = 24,84 mg.g⁻¹; $q_{m,exp}$ (BM; CaCl₂/FA-T) = 27,4 mg.g⁻¹; $q_{m,exp}$ (BM;FeCl₃/FA-T) = 35,56 mg.g⁻¹; $q_{m,exp}$ (BM;ΣSels/FA-T) = 38,6 mg.g⁻¹). Le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire l'adsorption du BM dans les systèmes d'études. En revanche, l'analyse des valeurs de n_f (tableau 33) indique que la sorption du BM sur FA-T est favorable en absence et en présence de sels [226].

III.4. Thermodynamique de l'adsorption du BM sur les FA-T en absence et en présence de(s) sel(s)

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard, ΔH° et l'entropie standard ΔS° sont présentés dans le tableau 34.

Tableau 34: Paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorption du (BM/FA-T), (BM;NaCl / FA-T), (BM;CaCl₂/FA-T), (BM;FeCl₃/FA-T) et (BM;ΣSels/FA-T)

Paramètre thermodynamique	Système	Valeur			
ΔH° (Kj. mol ⁻¹)	BM/FA-T	-61,33			
	BM;NaCl/FA-T	-101,76			
	BM;CaCl ₂ /FA-T	-44,73			
	BM; FeCl ₃ /FA-T	-50,96			
	BM ; ΣSels/FA-T	-69,73			
ΔS° (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)	BM/FA-T	-0,19			
	BM;NaCl/FA-T	-0,34			
	BM;CaCl ₂ /FA-T	-0,15			
	BM;FeCl ₃ /FA-T	-0,16			
	BM ; ΣSels/FA-T	-0,21			
T (°K)		298	313	333	353
ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	BM/FA-T	-4,68	-1,83	-1,97	-5,77
	BM;NaCl/FA-T	-0,44	4,66	-11,46	18,26
	BM;CaCl ₂ /FA-T	-0,03	2,22	5,22	8,22
	BM;FeCl ₃ /FA-T	-3,28	-0,88	2,32	5,52
	BM;ΣSels/FA-T	-7,15	-4,00	0,20	4,40

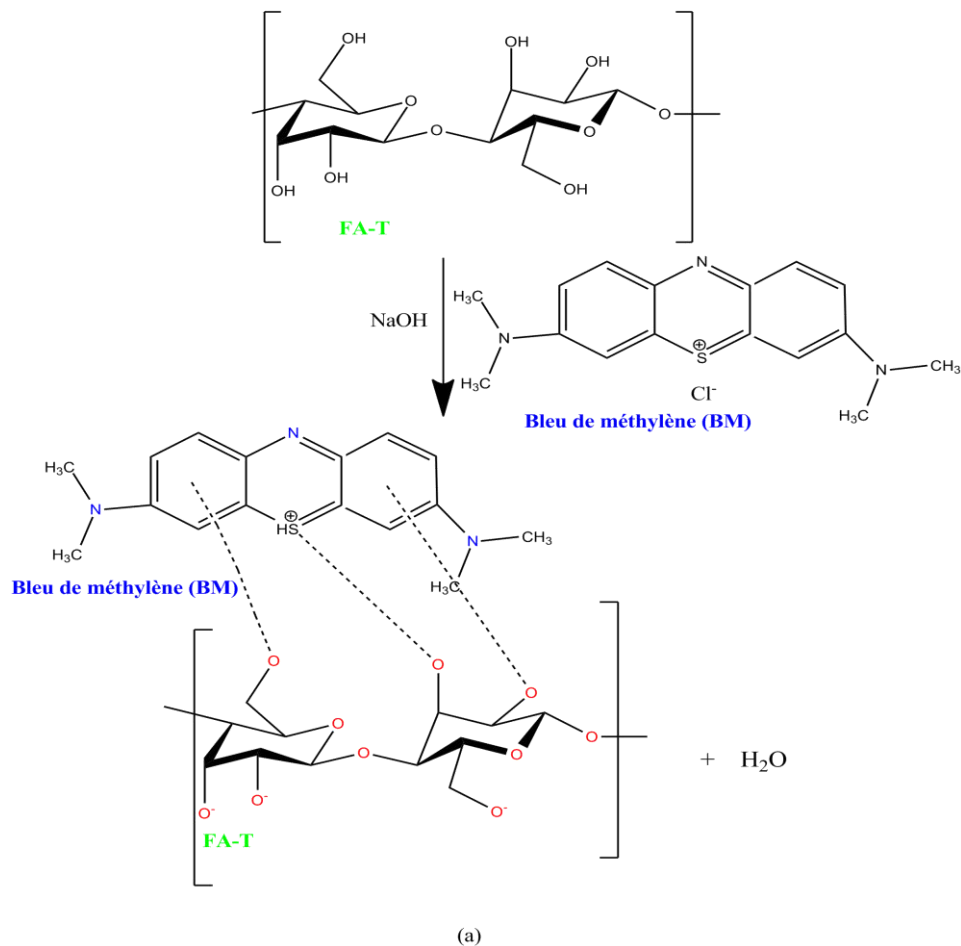
Les valeurs négatives des trois paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔG° et ΔS° (tableau 34) de (BM / FA-T), (BM; NaCl) / FA-T, (BM; CaCl₂) / FA-T, Les systèmes (BM; FeCl₃) / FA-T et (BM; ΣSels) / FA-T indiquent que l'adsorption est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du BM sur l'adsorbant est significatif par rapport à celui du Solution. De plus, l'examen des valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption (<40 Kj / mol) montre que le processus d'adsorption peut être physique. Pour tous les systèmes étudiés, la valeur négative de ΔS° montre que l'adsorption se fait avec ordre à l'interface solide-solution. Nous notons également que ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution pour tous les systèmes, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'adsorption devient très difficile à haut température. Il indique également l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution lors du processus de fixation. Cela peut s'expliquer par la redistribution d'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat [227].

III.5. Mécanisme d'adsorption du BM sur les FA-T en l'absence et en présence de(s) sel(s)

Le mécanisme proposé entre la surface des FA-T et les molécules du BM est présenté dans la figure 20. Le mécanisme d'adsorption peut être expliqué par l'attaque sur de l'oxygène des groupements OH des alcools primaires et secondaires de lignine et les polysaccharides des FA-T (figure 10) par les ions hydroxydes de la solution du BM. Sachant que le pH optimal de l'adsorbat s'est avéré être de 10,31, ce qui est supérieur au $pH_{zpc} = 7,98$ de l'adsorbant. Et cela indique que les

groupements fonctionnels de la surface des FA-T seront déprotonés par la présence d'ions OH^- de la solution, donc le support devient attracteur d'adsorbat chargé positivement (BM).

Aussi probablement que nous ayons eu une interaction entre les groupes cellulosiques OH et les sels qui pourraient être responsable à la favorisation des forces électrostatiques entre les molécules du BM et les groupes cellulosiques des FA-T. Ceci s'explique par l'augmentation du taux d'adsorption du BM sur les FA-T en présence de sels.



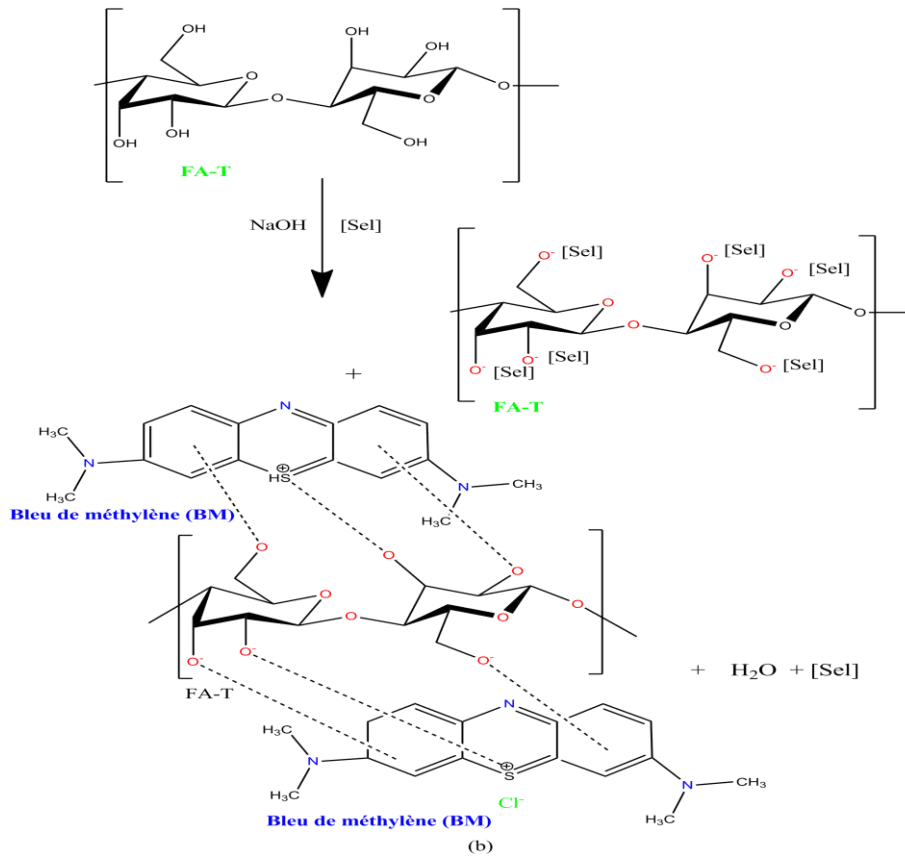


Figure 20 : Mécanisme de l'adsorption du BM (a) seul et (b) présence de sels

III.6. Etude comparative entre les performances de MnO₂ et les FA-T pour traiter une eau textile polluées chargées

Nous avons choisi pour cette étude une eau polluée textile chargée en BM (1.5 g/L) et en sel (NaCl : le plus fréquemment trouver dans les effluent textile) (20 g/L) limite supérieure de concentration que nous avons trouvée dans la littérature et qui pourrait exister dans une eau textile réelle. Le choix du BM pour cette comparaison a été basé sur son application abondante dans le traitement des eaux et sa capacité absorptive. Dans une première partie de l'étude, nous allons déterminer les conditions optimales de traitement de cet effluent par MnO₂ tandis que nous allons extraire les conditions optimales de l'adsorption du BM par les FA-T à partir des équations mathématiques déjà établie ainsi que le profileur de prévision dans le paragraphe d'étude paramétrique du sel correspondante à l'adsorption du BM en présence de NaCl.

III.6.1. Etude paramétrique pour l'adsorption du BM par MnO₂

III.6.1.1. Validation du modèle d'étude

Cette étape nous permet de vérifier la validation du modèle utilisé via plusieurs analyses comme l'analyse de la variance.

L'analyse de variance (ANOVA) est une méthode d'analyse de l'influence des facteurs qualitatifs sur une ou plusieurs variables de réponse. Si tous les facteurs (variables) sont quantitatifs, l'analyse de régression est la méthode recommandée pour analyser les données. Le but de l'analyse de régression est de développer des équations de prédiction et d'optimiser la variable de réponse. S'il existe un mélange de facteurs qualitatifs et quantitatifs (variables), la méthode est appelée covariance ou analyse de régression généralisée.

Tableau 35: Constantes d'ajustement du modèle

Source	DF	Résumé des carrés	Carré moyen	Probabilité
Modèle	5	1918,60	383,72	7,45
Erreur	4	205,88	51,47	Prob > F
Total	9	2124,48	-	0,0372*

III.6.1.2. Test des effets

L'estimation est un paramètre qui indique l'effet positif et négatif de chaque paramètre en se basant sur le signe du coefficient du paramètre et également la valeur p est les principaux paramètres qui ont indiqué les paramètres les plus influents. Si la valeur du p est inférieure à 0,05, le paramètre est significatif s'il est supérieur à 0,05, le paramètre est considéré comme non significatif [228].

Tableau 36: Paramètres du CC pour le système (BM / MnO₂)

Terme	Estimation	Prob> t
Constant	36,793959	0,0012*
Dose de MnO ₂ (mg/L)(1.6)	11,520332	0,0156*
Temps (min)(15.180)	10,535696	0,0210*
Dose de MnO ₂ (mg/L)*Time (min)	7,2806419	0,1123
Dose de MnO ₂ (mg/L)*Dose de MnO ₂ (mg/L)	-2,84574	0,5494
Temps (min)*Temps (min)	7,248824	0,1720

Donc, l'efficacité du traitement dépend principalement de la dose de dioxyde de manganèse et du temps et de la valeur p (dose de MnO₂) = 0,156 < 0,05 ; valeur p (temps) = 0,0210 < 0,05 et néglige l'interaction entre ces paramètres (valeur p (dose de MnO₂-temps) = 0,1123 > 0,05 ; valeur p (dose de MnO₂-dose de MnO₂-temps) = 0,5494 > 0,05 ; valeur p (temps-temps) = 0,1720 > 0,05). Ainsi, l'équation polynomiale optimisée est la suivante :

$$\text{Rendement d'élimination du BM (\%)} = 36,793959 + 11,520332X_1 + 10,535696 X_2 \quad (4)$$

III.6.1.3. Optimisation des conditions

À partir du profileur (figure 21), nous pouvons obtenir la valeur d'optimisation des paramètres en fonction de la désirabilité. Aussi, nous pouvons voir et suivre la variation de l'efficacité du traitement en fonction des différents paramètres étudiés. Dans notre cas, en fixant la valeur élevée de désirabilité, nous pouvons voir que le meilleur taux de rétention (70,5%) est observé avec une valeur de dioxyde de manganèse égale à 6 mg / L et un temps de contact de 180 min.

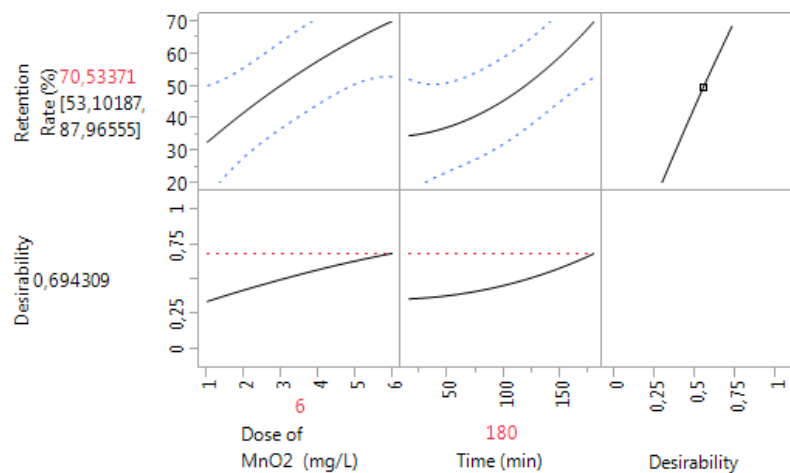


Figure 21 : Profileur de prédiction des conditions optimales d'adsorption du BM sur MnO₂

III.6.2. Comparaison

A partir du profileur et l'équation du BM en présence de NaCl, le rendement d'adsorption du BM dans les conditions optimales du MnO₂ est de 56%. Nous remarquons qu'il est inférieur à celui obtenu avec MnO₂ (70,53%). Pourtant ce rendement montre que les FA-T peuvent être appliqué dans le traitement des eaux assez chargées avec juste 13% de moins par rapport à un matériau assez puissant dans ce cadre (MnO₂).

IV. Traitement de finition des eaux de décharge d'une industrie textile par adsorption via les FA-T

IV.1. Suivi de la qualité des eaux de décharge de la station de traitement des eaux polluées (STEP) d'une industrie textile

Il est noté dans le tableau 37 que les eaux rejetées ont une valeur de conductivité élevée par rapport aux normes de rejet marocaines. Le même problème a été observé avec le Cu (II) et la DCO. Alors

que les valeurs du pH, MES, DBO5, NTK, Cd, Pb, Fe et Zn sont conformes aux valeurs réglementaires.

Tableau 37: Les valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques des eaux brutes et rejetées collectées sur 30 jours et leurs limites légales de rejet correspondantes [64;163]

Paramètres	Eaux usées brutes	Eaux traitées	VLSR au Maroc
pH	9,23	8,29	5,5-9,5
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	9,4	3,5	2,7
MES (mg.L ⁻¹)	88,36	3	100
DCO (mg O ₂ .L ⁻¹)	978,49	658	500
DBO5 (mg O ₂ .L ⁻¹)	156,12	24	140
NTK (mg.L ⁻¹)	70	21	40
Métaux			
Cu (mg.L ⁻¹)	7,62	3,28	2
Fe (mg.L ⁻¹)	0,98	0,173	5
Zn (mg.L ⁻¹)	0,57	0,194	5
Cd (mg.L ⁻¹)	0,04	0,001	0,25
Pb (mg.L ⁻¹)	0,06	0,018	1
Matière colorée			
Couleur (absorbance)	430 (nm)	18,15	0,001
	536 (nm)	10,45	0,001
	622(nm)	5,05	0,001

Après enquête et contrôle, l'industrie a constaté que le problème était dû à de l'utilisation de certains nouveaux produits bruts appliqués sur une plage de temps discontinue. Par conséquent, cela indique que la qualité des eaux rejetées est difficile à contrôler en raison des matières premières utilisées qui peuvent varier en qualité et en quantité. Pour résoudre ce type de problème, un traitement de finition tertiaire a été proposé pour augmenter l'efficacité de traitement de la station d'épuration. La méthode d'adsorption liquide-solide est étudiée à cet effet. Le charbon actif (AC) est l'adsorbant le plus utilisé et le plus efficace dans le secteur des traitements des eaux. Les techniques d'adsorption à base de charbon actif sont sur le marché depuis de nombreuses années et ont prouvé leur efficacité pour éliminer une large gamme de polluants. Cependant, la technologie du charbon actif présente plusieurs inconvénients tels la saturation rapide du réacteur et le coût d'exploitation relativement élevé. En outre, les charbons actifs présentent l'inconvénient d'un coût environnemental élevé car une dépense énergétique importante est nécessaire pour la reproduction. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux adsorbants efficaces pour réduire la majorité des polluants et rester économiquement rentables [15]. Dans ce contexte et dans le concept du zéro déchet, les feuilles d'artichaut sont choisies pour ce travail comme adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux usées textiles. Notre choix est basé sur le fait que les feuilles d'artichaut sont des déchets issus de l'industrie de l'artichaut en conserve. Leur valorisation comme

adsorbant sera donc bénéfique sur le plan économique et écologique. D'une part, cela nous permettra d'avoir un adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux usées, et d'autre part, cela nous permettra de nous débarrasser d'une source de déchets dans l'industrie de l'artichaut en conserve.

IV.2. Détermination des conditions optimales du traitement de finition des eaux textiles rejetées par bio-sorption sur des feuilles d'artichaut traitées (FA-T)

IV.2.1. Validation du modèle

Le tableau 38 présente les 11 expériences programmées par le logiciel JMP¹¹, et les dernières colonnes correspondent aux résultats obtenus de réduction des matières organiques MO et Cuivre (Cu (II)) ainsi que le pourcentage de diminution de la conductivité.

Tableau 38: Matrice du plan composite centré pour le traitement par adsorption sur les FA-T des eaux de décharge par une industrie textile

Expérience	Dose de FA-T (g. L⁻¹)	Temps (min)	Elimination de MO (%)	Elimination du Cu (II) (%)	Reduction de la conductivité (%)
1	1,44	75	4,9	25,3	23,7
2	1,5	30	0,1	18,6	14,0
3	1,5	120	6,8	32,9	28,6
4	2,25	26,49	9,2	35,4	33,1
5	2,25	75	17,5	62,4	41,1
6	2,25	75	17,5	63,3	40,0
7	2,25	75	17,1	62,4	41,3
8	2,25	123,5	24,6	72,4	49,7
9	3	30	20,1	67,8	56,3
10	3	120	32,4	88,7	67,9
11	3,06	75	31,7	85,7	66,3

Validation du modèle mathématique se fait par l'analyse du coefficient de détermination (R-carré) qui indique la relation entre les valeurs prédites (calculées), obtenues par l'équation du modèle, et les valeurs expérimentales. Elle mesure l'ampleur de la variabilité des réponses obtenue à l'aide des variables indépendantes du modèle [229]. D'après le tableau 39, les valeurs de R carré et R carré ajusté montrent une excellente corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques pour l'abattement des paramètres étudiés par biosorption sur les FA-T à l'aide de CC. Les p-valeur du modèle (CC) (0,0002, 0,0003 et <0,0001) respectivement pour MO, Cu s(II) et conductivité sont inférieures à 0,05, confirment cette conclusion [230].

Tableau 39: Résumé de l'ajustement pour le traitement de finition par adsorption sur les FA-T à l'aide de CC

	DCO (MO)	Cuivre (Cu (II))	Conductivité
R carré	0,98	0,99	0,99
R carré ajusté	0,96	0,99	0,99
p-valeur du modèle	0,0002	0,0003	<0,0001

IV.2.2. Profileur de prévision

La figure 22 montre l'influence du temps de contact et de la dose d'adsorbant sur le pourcentage de réduction de Cu (II) et de MO ainsi que l'abaissement de la valeur de la conductivité. Nous observons que la diminution de la valeur de chaque paramètre via la biosorption sur les FA-T varie proportionnellement avec le temps de contact et la dose d'adsorbant. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du temps de contact favorise l'augmentation de la probabilité d'interaction entre le ou les polluants et les FA-T. Selon le profileur (figure 22), le temps optimal trouvé est de 102 min, ce qui indique le temps d'équilibre de l'adsorption des polluants sur les FA-T et qui correspond au temps nécessaire de saturation du site actif des FA-T par la matière organique (MO) et les ions du cuivre. De plus, l'augmentation de la dose des FA-T augmente le nombre de sites actifs responsables de l'élimination des polluants, d'où l'augmentation de l'efficacité de la réduction des polluants [198]. La dose optimale des FA-T trouvée est de 2,835 g.L⁻¹. Une diminution de la conductivité de 61,8% a été observée et qui peut être attribuée à l'adsorption d'ions en solution puisque la conductivité est un paramètre directement lié à la concentration des éléments ioniques en solution [231].

Les données d'optimisation sont ensuite analysées en fonction de la désirabilité qui est une fonction qui juge l'état de l'optimisation de la variable et des réponses étudiées. Il prend des valeurs comprises entre 0 et 1 indiquant respectivement l'état indésirable et l'extrême de désirabilité [186 ; 232]. Nous pouvons observer à partir de la (figure 22) que le traitement optimal pour les trois réponses a été réalisé avec une désirabilité de 0,5544, ce qui correspond aux besoins de l'industrie (dose minimale d'adsorbant et rapidité de traitement). De plus, l'eau de rejet est produite selon les normes établies.

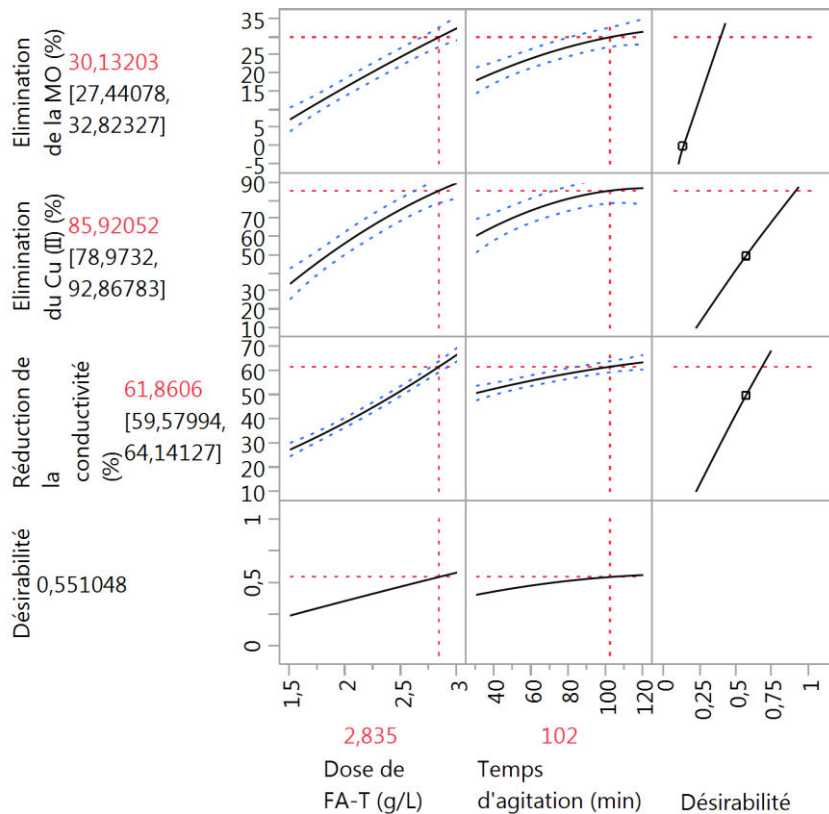


Figure 22: Profileur de prévision des conditions optimales pour le traitement de finition par biosorption sur les FA-T en utilisant CC

IV.3. Cinétique d'adsorption des différents polluants étudiés durant le traitement de finition

IV.3.1. Système statique

La figure 23 (a) et (b) représente la cinétique d'adsorption de MO et Cu (II) sur les FA-T dans un système discontinu. Pour une meilleure visualisation et comparaison de la différence entre la quantité adsorbée par MO et celle adsorbée par le cuivre, nous avons regroupé les deux graphiques de la figure 23 (a). La différence entre les quantités absorbées par MO et le cuivre étant très importante, ce qui empêche la visualisation des valeurs de quantité adsorbée prises par le cuivre en fonction du temps, nous avons ajouté le graphique de la variation de la quantité adsorbée de cuivre seul (figure 23 (b)) pour montrer le profil de variation de la cinétique d'adsorption du Cu (II).

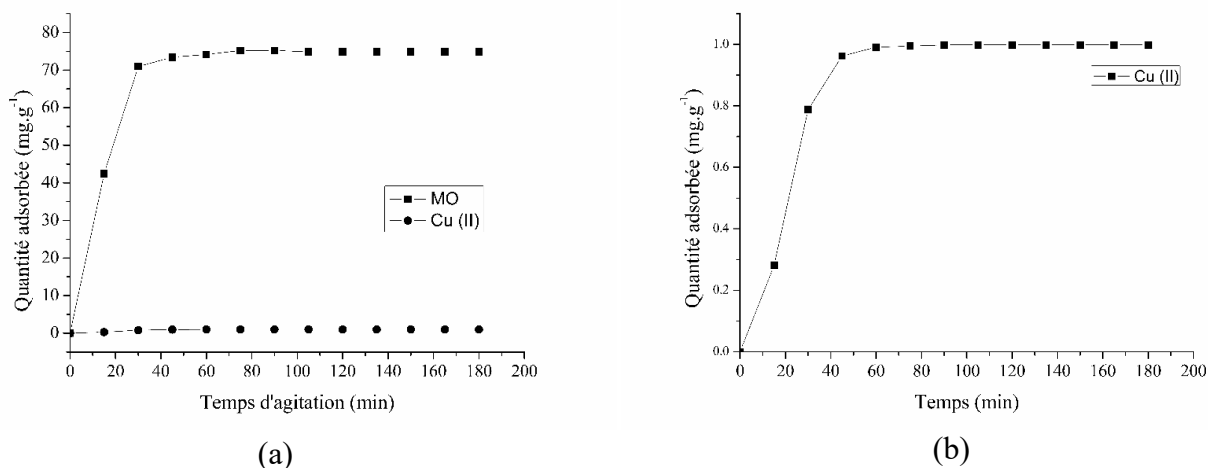


Figure 23 : La variation de la quantité adsorbée de la MO et Cu (II) sur les FA-T en fonction du temps dans un système statique: (a) regroupés dans le même graphique (b) Cu (II) dans un graphique individuel.

Nous notons que la cinétique d'adsorption de la matière organique (MO) et du Cu (II) est très rapide dans les premières minutes jusqu'à ($t = 40$ min). Cela peut être attribué à la haute disponibilité des sites actifs sur la surface des FA-T. Après 40 min le taux d'adsorption diminue jusqu'au stabilisation ce qui peut s'expliquer par la diminution des sites actifs ou la diminution de la quantité de molécules de la matière organique MO qui peut affecter la probabilité de rencontre entre les molécules de MO et Cu (II) et les sites actifs des FA-T [187]. Nous remarquons également sur la figure 23 (a) que la quantité de la matière organique adsorbée est supérieure à celle du Cu (II). Nous pouvons expliquer cette différence remarquable soit par le fait que la charge de pollution initiale de MO est très importante (650 mg. L^{-1}) par rapport à la concentration initiale de Cu (II) qui est ($3,26 \text{ mg. L}^{-1}$). De plus, cet écart peut avoir une relation avec le volume des molécules adsorbées ou / et leur affinité pour les FA-T [233]. En général, les molécules organiques sont plus volumineuses que celles des métaux [251]. Également au niveau réactionnel peut-être que l'adsorption du cuivre sur la surface des FA-T nécessite un temps plus long que celui des matières organiques (MO) puisque la fixation du cuivre (qui a deux charges positives) nécessite une complexation entre deux groupes fonctionnels sur les FA-T alors que la molécule organique nécessite une simple liaison ce qui explique que le taux d'adsorption important observé pour la MO en comparaison avec le Cu (II).

La figure 24 représente les tracés des modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et modèle de diffusion intra-particulaire) appliqués pour étudier les résultats cinétiques.

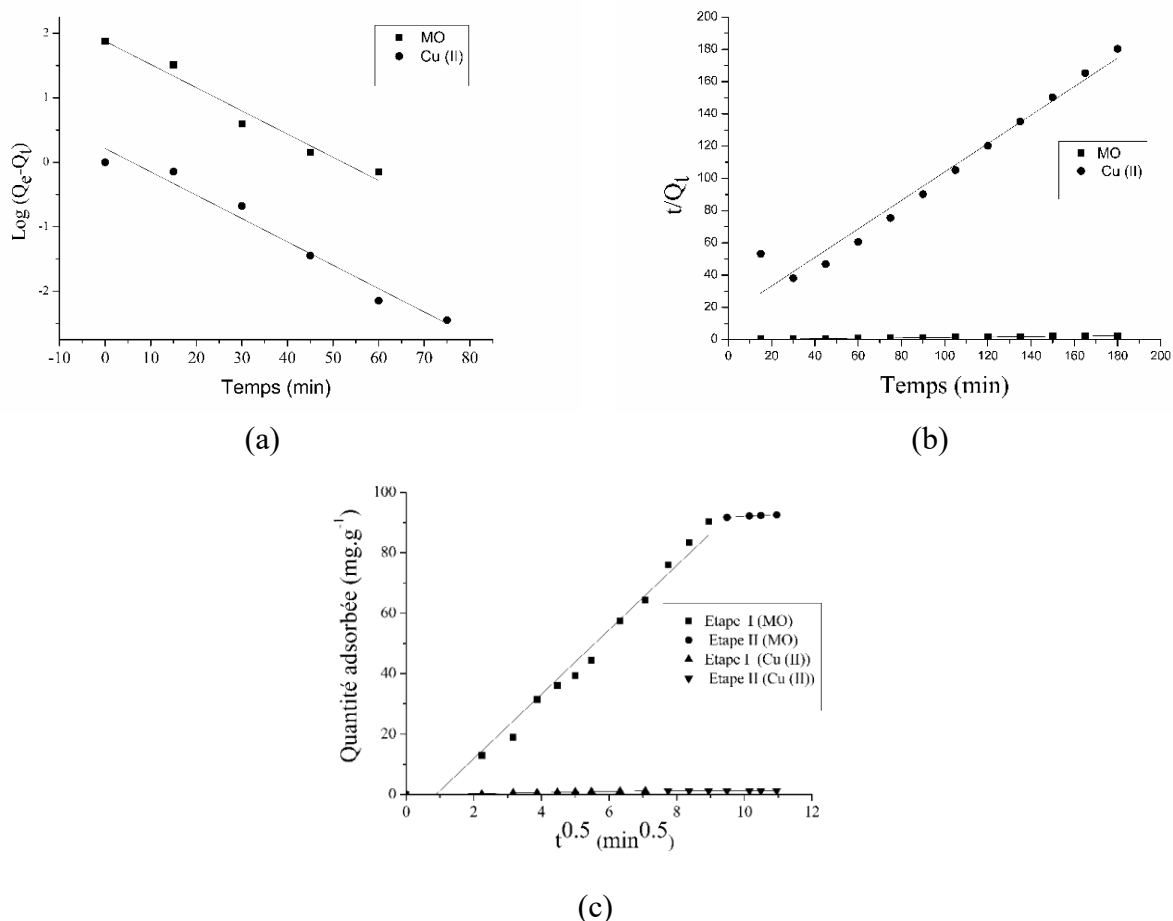


Figure 24 : Tracés des modèles cinétiques pour l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T dans le système statique : Modèle du pseudo premier ordre (a) Modèle du pseudo deuxième ordre (b) et Modèle de diffusion intra-particulaire (c)

Les différentes constantes cinétiques extraites des équations de tracés de l'adsorption de la matière organique MO et Cu (II) sur les FA-T (figure24) sont regroupés dans le tableau 40.

Tableau 40: Constantes cinétiques pour l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T dans un système discontinu

Modèle cinétique	Paramètres	Adsorbant /Adsorbat		
		FA-T/MO	FA-T/Cu (II)	
Pseudo- première-ordre	R^2	0,955	0,963	
	k_1 (min^{-1})	0,082	0,083	
	q_e (cal) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	75,330	1,636	
	q_e (exp) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	74,866	0,998	
Pseudo-deuxième-ordre	R^2	0,997	0,963	
	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$2,748 \cdot 10^{-3}$	0,049	
	q_e (cal) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	77,579	1,139	
	q_e (exp) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	74,866	0,998	
Diffusion Intra-particulaire	I	R^2	0,970	0,700
		k_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	12,583	0,131
		C	-1,429	-0,051
	II	R^2	0,247	0,423
		k_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$)	0,138	0,003
		C	73,286	0,957

Pour l'adsorption MO sur les FA-T nous observons que le R-carré (R^2) du pseudo-deuxième ordre est le plus proche de 1 ($R^2_{MO} = 0,997$) par rapport à R^2 des autres modèles étudiés. L'adsorption MO sur les FA-T est donc adaptée au pseudo-deuxième-ordre. Pour Cu (II), les coefficients de corrélation du pseudo-premier ordre et du deuxième ordre sont égaux à une valeur de 0,963 (proche de 1). Et en comparant les quantités adsorbées calculées (modèle pseudo-première ordre : $q_e, (cal)$ (Cu (II)) = 1,636 mg.g⁻¹; modèle pseudo-deuxième ordre: $q_e, (cal)$ (Cu (II)) = 1,139 mg.g⁻¹) et celle obtenu expérimentalement ($q_e, (exp)$ (Cu (II)) = 0.998 mg.g⁻¹) on note que $q_e, (cal)$ (Cu (II)) calculé par le modèle du pseudo deuxième ordre est plus proche de la quantité de quantité adsorbée expérimentale $q_e, (exp)$ (Cu (II)). Par conséquent, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit l'adsorption Cu (II) sur les FA-T.

Mécanisme de diffusion : Pour identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont été analysés à l'aide du modèle de diffusion intra-particule de la figure 24(C). La première linéarité représente l'étape I d'adsorption ou d'adsorption instantanée sur la surface externe des FA-T. La deuxième partie représente l'étape II relative à l'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau 40 montre les constantes de diffusion intra-particulaires (K_d (I), K_d (II)) pour MO et Cu (II) qui sont calculées à l'aide de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire. Comme prévu, pour MO et Cu (II), les constantes de vitesse de diffusion (K_d I) dans la première étape sont supérieures à celles de la deuxième étape (K_d II). MO et Cu (II) sont d'abord adsorbés par la surface externe de sorte que le taux d'adsorption est très élevé. Une fois la surface externe de FA-T complètement saturée, les molécules de MO et de Cu (II) diffusent dans les pores internes des particules et sont finalement absorbées par la surface interne des FA-T. Lorsque les molécules de MO et de Cu (II) diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi superficielle des pores des particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [252].

IV.3.2. Système dynamique

L'adsorption cinétique dans une colonne à lit fixe n'est pas instantanée, il n'y a pas de limites claires entre les couches de l'adsorbant saturés et insaturés. L'équilibre est atteint dans une zone plus ou moins large de la colonne, appelée zone de transfert de masse présentée sur les figures 25 [253]. L'adsorption de polluants (MO et Cu (II)) sur un lit fixe est un processus de transfert de masse entre la phase liquide et la phase solide. La concentration de polluants dans les deux phases dépend de l'instant et de l'emplacement dans le lit. Ainsi, les polluants sont éliminés de l'eau en continu et

accumulés à la surface du solide. Tant que le solide n'a pas atteint sa saturation (équilibre), la colonne continuera à collecter le ou les polluants [225].

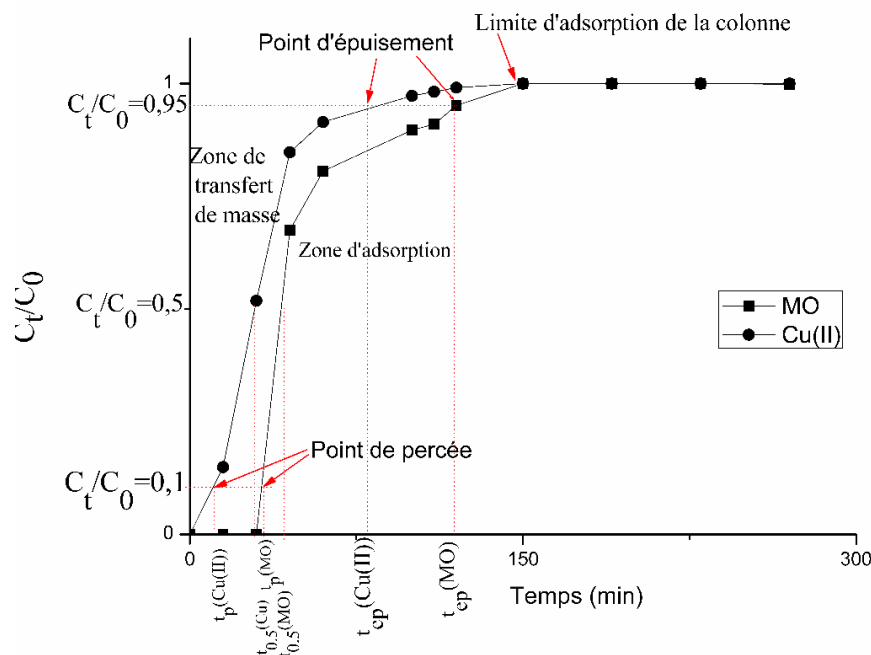


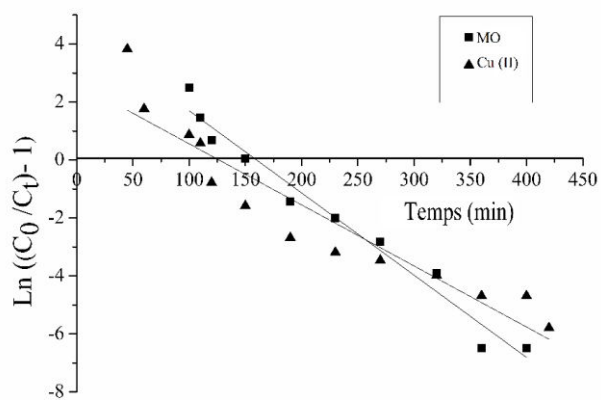
Figure 25 : Courbe de percée des principaux polluants (MO et Cu (II)) pour les eaux textiles traitées par adsorption [186]

La figure 25 présente les diagrammes de l'adsorption dynamique de MO et de Cu (II) en lit fixe en fonction du temps. Ces diagrammes sont appelés courbes de percée [225]. Ils décrivent les différentes étapes de saturation de la colonne lors du traitement de l'eau. Nous observons que la première étape est le transfert de masse et qui commence à $t = 0$ et se prolonge sur un intervalle de temps où les concentrations en Cu (II) et MO sont nulles en sortie de colonne. Les performances élevées dans les premières minutes s'expliquent par la grande disponibilité de sites actifs sur la surface des FA-T [215]. Cette étape se termine lorsque le point de rupture t_b est atteint (13 min et 27 min respectivement pour Cu (II) et MO). Le point de percé correspond graphiquement à $C_t/C_0 = 0,1$ et indique que l'adsorbat a atteint sa concentration maximale admissible. Nous remarquons également que la forme du courbe de percé du Cu (II) et MO (degré de concavité) est différente ainsi que la valeur du point de percé, où le t_b (Cu (II)) est inférieur à t_b (MO) indiquant que la capacité d'adsorption de Cu (II) commence à diminuer avant celui de la MO. Comme nous l'avons mentionné dans l'étude cinétique du système statique, cela peut être lié à plusieurs paramètres dont le taux de transfert de masse [225], la compétitivité entre les molécules de MO et de Cu (II) (Les volumes des molécules et la concentration initiale de polluants) [187 ; 251] ou à l'affinité MO et

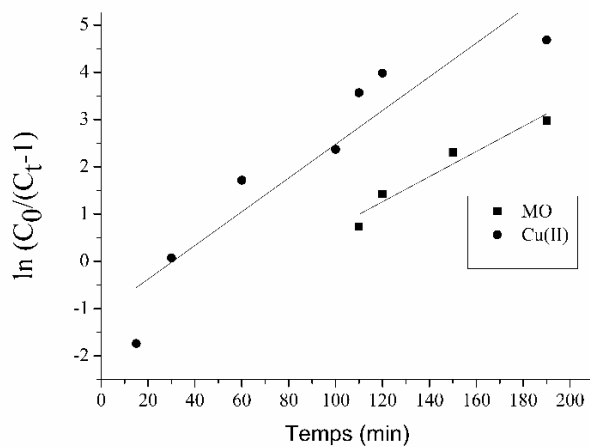
Cu (II) pour les FA-T. La deuxième étape est l'adsorption située entre t_b et le temps d'épuisement t_{ex} (76 min et 123 min respectivement pour Cu (II) et MO). Le temps d'épuisement correspond graphiquement à $C_t / C_0 = 0,95$ et qui révèle l'épuisement de la colonne [254] qui se produit lorsque la concentration d'adsorbat atteint 95% de sa concentration d'entrée. Cela peut s'expliquer par la diminution du nombre de sites actifs et leur occupation totale par les molécules de MO et de Cu (II). La troisième et dernière étape relative à la saturation totale de la colonne qui correspond à $C_t / C_0 = 1$ (150 min pour Cu (II) et MO) et qui indique que la colonne n'est plus efficace pour le traitement de l'eau.

IV.3.2.1. Modèle cinétique

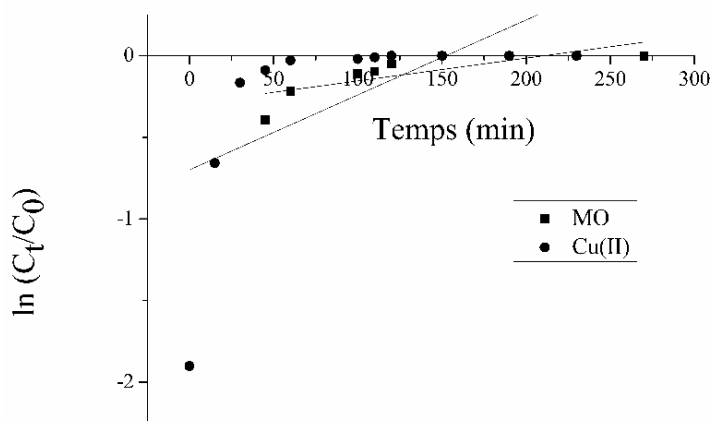
Le défi lors du développement d'un modèle est la représentation de la réalité avec la précision dans tous ses aspects de manière simple. Le désir est d'avoir la meilleure approximation possible de la réalité. Pour cela, plusieurs modèles mathématiques simples tels que Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart (figure 26) ont été développés pour prédire le comportement dynamique d'une adsorption sur colonne à lit fixe [255]. Le but de la modélisation est de faciliter l'illustration des processus sans être trop coûteux. La modélisation permet de prédire les résultats, de faciliter la compréhension de la réalité et de générer des solutions au comportement éventuel du système.



(a)



(b)



(c)

Figure 26 : Modélisation cinétique de l'adsorption de la MO et du Cu (II) sur les FA-T modèle Thomas (a), modèle Yoon-Nelson (b) et modèle Adams Bohart (c)

Tableau 41: Constantes cinétiques des trois modèles dynamiques de l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T

Modèle	Thomas			Yoon-Nelson model			Adams -Bohart		
Paramètre	R ²	K _{Th} (L. min ⁻¹ .mg ⁻¹)	q _{max} (mg. g ⁻¹)	R ²	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	K _{AB} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	N ₀ (mg. L ⁻¹)
FA-T/MO	0.991	3,810 10 ⁻⁵	73,32	0,908	0,027	46,186	0,579	2,128 10 ⁻⁵	0,69
FA-T/Cu (II)	0.907	0,0163	1,020	0,846	0,036	27,626	0,272	1,381 10 ⁻³	0,023

Les constantes cinétiques pour le système continu (tableau 41) sont calculées à partir des équations de tracés des modèles cinétiques de l'adsorption de la matière organique (MO) et Cu (II) sur les FA-T (figure 26).

À partir du tableau 41, nous observons que le modèle de Thomas pour les deux polluants MO et Cu (II) a le facteur d'impact le plus proche de 1 (Cu (II) ($R^2_{MO} = 0,991$, $R^2_{Cu(II)} = 0,907$)). Par conséquent, l'élimination de MO et Cu (II) par adsorption sur les FA-T dans un système dynamique est représenté par le modèle de Thomas. De plus, selon l'hypothèse du modèle, l'adsorption MO et Cu (II) sur les FA-T n'est pas limitée par une réaction chimique, elle est plutôt contrôlée par transfert de masse à l'interface [239 - 241].

IV.4. Comparaison des performances

IV.4.1. Comparaison entre le traitement en système statique et dynamique

En comparant la quantité adsorbée quantité de MO et Cu (II) en statique (calculée par le modèle du pseudo deuxième ordre ($q_e, (cal) (MO) = 77,579 \text{ mg. g}^{-1}$; $q_e, (cal) (Cu (II)) = 1,139 \text{ mg. g}^{-1}$) et en dynamique (calculé par le modèle de Thomas $q_e, (cal) (MO) = 73,32 \text{ mg. g}^{-1}$; $q_e, (cal) (Cu (II)) = 1,020 \text{ mg. g}^{-1}$) nous remarquons qu'ils sont presque égaux. Pour la saturation de l'adsorbant dans le système statique, le temps d'équilibre est observé à $t_e (MO) = t_e (Cu (II)) = 78 \text{ min}$ (figure 26). Dans le système dynamique, la limite de colonne est atteinte à $t_e (MO) = 150 \text{ min}$ et $t_e (Cu (II)) = 150 \text{ min}$ (figure 26). Pour le mode discontinu, en raison du transfert de masse et de sa force motrice, le taux d'adsorption diminue, car la concentration des polluants diminue dans le milieu, tandis que dans un lit fixe, la concentration initiale est toujours la même. Deuxièmement, il est impossible d'atteindre des concentrations résiduelles très faibles, car de très fortes doses d'adsorbant seraient nécessaires, alors que, en lit fixe, la concentration sera proche de zéro jusqu'à ce que le point de percé soit atteint [225]. Si le processus consiste uniquement en un lit fixe, le processus sera semi-continu, car lorsqu'il atteint le point de percé, le système doit être arrêté pour régénérer la colonne. Comme il est préférable (voire indispensable) d'avoir un système continu de traitement de l'eau, le système le plus simple consiste à connecter les colonnes d'adsorption en série.

IV.4.2. Comparaison entre la quantité adsorbée maximale des FA-T et celle des différentes catégories des adsorbants *low-cost*

Les tableaux 42 et 43 présentent les valeurs des quantités maximales adsorbées étudiées dans la littérature pour les différents biosorbants utilisés respectivement pour l'élimination des matières organiques et du cuivre. Il est à noter que l'efficacité de l'élimination des matériaux à faible coût

dépend principalement de la charge initiale et de la composition des eaux usées. Par exemple, dans le tableau 42, nous notons que la sciure de bois a une valeur maximale de quantité adsorbée de $105,93 \text{ mg.g}^{-1}$ pour l'élimination de la matière organique et qui constitue la quantité la plus élevée par rapport aux matériaux présentés dans le tableau incluant les FA-T. Mais en analysant les propriétés des eaux usées utilisées pour le traitement nous avons remarqué qu'il s'agit d'une eau polluée synthétique composée d'un seul polluant (phénol) alors que pour les autres adsorbants (tableau 42) les milieux étudiés sont assez complexes comme les effluents laitiers et textiles ou les eaux usées synthétiques avec un mélange de polluants. Ceci indique que la capacité d'adsorption des matières organiques est influencée par la présence d'autres polluants qui induit un aspect compétitif. Ce point est observé pour le cuivre (tableau 43) et qui montre que dans le cas de la paille de blé, la capacité d'adsorption du cuivre ($4,43 \text{ mg. g}^{-1}$) est abaissée de moitié ($2,37 \text{ mg. g}^{-1}$) par l'introduction du bleu de méthylène dans le milieu d'étude. Ceci explique la valeur de q_{max} (Cu (II)) observée pour la sciure d'hévéa (charbon actif) ($5,72 \text{ mg.g}^{-1}$); Arêtes de poisson *Lates niloticus* ($2,37 \text{ mg.g}^{-1}$) et *Caulerpa lentillifera* ($5,72 \text{ mg.g}^{-1}$) et qui sont plus élevées que celle des FA-T ($1,139 \text{ mg.g}^{-1}$) car les FA-T a été appliquée pour le traitement des eaux de textiles. De cette analyse, nous pouvons conclure que les FA-T présentent une capacité de traitement compétitive par rapport aux adsorbants présentés dans la littérature. Les FA-T présentent des capacités acceptables conduisant à produire de l'eau dans les normes en vigueur malgré la complexité du milieu d'étude (eau rejetée textile).

Tableau 42: Quantité maximale adsorbée de différentes catégories d'adsorbants bon marché pour l'élimination de la DCO

Type	Matériel	Variables : pH; temps d'équilibre (min); Température; dose d'adsorbant dose (g.L ⁻¹); DCO (mg. L ⁻¹); Type de rejet	Quantité adsorbée (mg.g ⁻¹)	Référence
Déchets de bois (sous-produit du bois)	Sciure	pH= 6,7; 120 min; 30°C; 8,2 g. L ⁻¹ ; 130 mg. L ⁻¹ ; Eau synthétique de phénol.	105,93	[242]
Déchets de poisson	Chitosane Cinnamaldéhyde Schiff Base	pH=9; 240 min; 40°C; 20 g.L ⁻¹ ; 3875 mg. L ⁻¹ ; eaux usées laitières	64,9	[243]
Biomasse algale	Biomasse algale de Rhizoclonium riparium	pH=4; 15 min; 20°C; 5g/L; DCO=10500 mg. L ⁻¹ ; eau grise avec teneur en huile.	37,31	[244]
Déchets des industries agricoles	coquille de noix	pH=indéfinie ; 5 min; 20°C; 5 g.L ⁻¹ ; 1319,30 mg.L ⁻¹ ; Eau synthétique produite avec différents composés organiques.	4,90	[245]
	Adsorbant composite de balle de riz	pH=5; 30 min; 25°C; 50g.L ⁻¹ ; 7330–9530 7330–9530 mg. L ⁻¹ ; Lixiviat synthétique.	2,89	[246]
	Biomasse de maïs	pH=6,94; 30 min; 30°C; 10 g.L ⁻¹ ; 287 mg. L ⁻¹ ; Traitement des eaux usées textiles.	23,20	[247]
	Feuilles d'artichaut traitées (FA-T)	pH=8,21; 102 min; 23°C; 2,835 g. L ⁻¹ ; 650 mg. L ⁻¹ ;Eau de décharge textile.	73,58	Ce travail

Tableau 43: Quantité maximale adsorbée de différentes catégories d'adsorbants à faible coût pour l'élimination du Cu (II)

Type	Matériel	Variables : pH ; temps d'équilibre (min) ; Température ; dose d'adsorbant dose (g.L ⁻¹); Concentration du Cu(II) (mg. L ⁻¹) ; Type de rejet	Quantité adsorbée (mg. g ⁻¹)	Référence
Déchets de bois (sous-produit du bois)	Sciure de bois de caoutchouc (charbon actif)	pH=6; 240 min; 30°C; 5 g.L ⁻¹ ; [Cu ²⁺]=10-40 mg. L ⁻¹ ; Eau usée synthétique (solution de cuivre (II)).	5,720	[248]
Déchets de poisson	Arêtes de poisson Lates niloticus	pH= 6,6; 270 min ;25°C; 6,67 g. L ⁻¹ ; eaux usées synthétiques (système binaire) [Cu ²⁺] (50 mg. L ⁻¹ and [Co ²⁺] (50 mg. L ⁻¹).	7,300	[249]
Biomasse algale	Caulerpa lentillifera	pH=4 ; 60min ; 21°C ; 2-8 g/L; [Cu ²⁺]=10 mg.L ⁻¹	0,042	[250]
Déchets des industries agricoles	Paille du blé	pH=5; time=1,5h; T°C=20	Mono-système : eaux usées synthétiques (ions cuivre) ; [Cu ²⁺]=20 mg.L ⁻¹ ,	[233]
		adsorbent dose 2 g.L ⁻¹	Système binaire : eaux usées synthétiques (ions de cuivre [Cu ²⁺] = 20 mg, L ⁻¹ , molécules de bleu de méthylène) [BM] = 50 mg, L ⁻¹	
	Feuilles d'artichaut traitées (FA-T)	pH=8,21; 102 min; 23°C; 2.835g.L ⁻¹ ; 0,210 mg.L ⁻¹ ; Eau de décharge textile.	1,139	Ce travail

IV.4.3. Comparaison entre les performances des FA-T et du charbon actif

Le charbon actif est un produit de référence dans le domaine du traitement des eaux par adsorption du fait de sa très grande surface interne (entre 500 et 1500 m². g⁻¹) le charbon actif a montré son efficacité dans une large gamme de polluants. L'objectif de cette étude comparative est de tester l'efficacité de notre bio-adsorbant (FA-T) pour traiter les eaux industrielles en utilisant les matériaux de référence CA en utilisant les mêmes conditions de dose et de temps d'adsorbant (conditions optimales obtenues pour les FA-T) même échantillon d'eau rejetée. La figure 27 représente la valeur de chaque paramètre étudié avant et après l'adsorption par CA et les FA-T dans un système statique, ainsi que la limite législative de décharge.

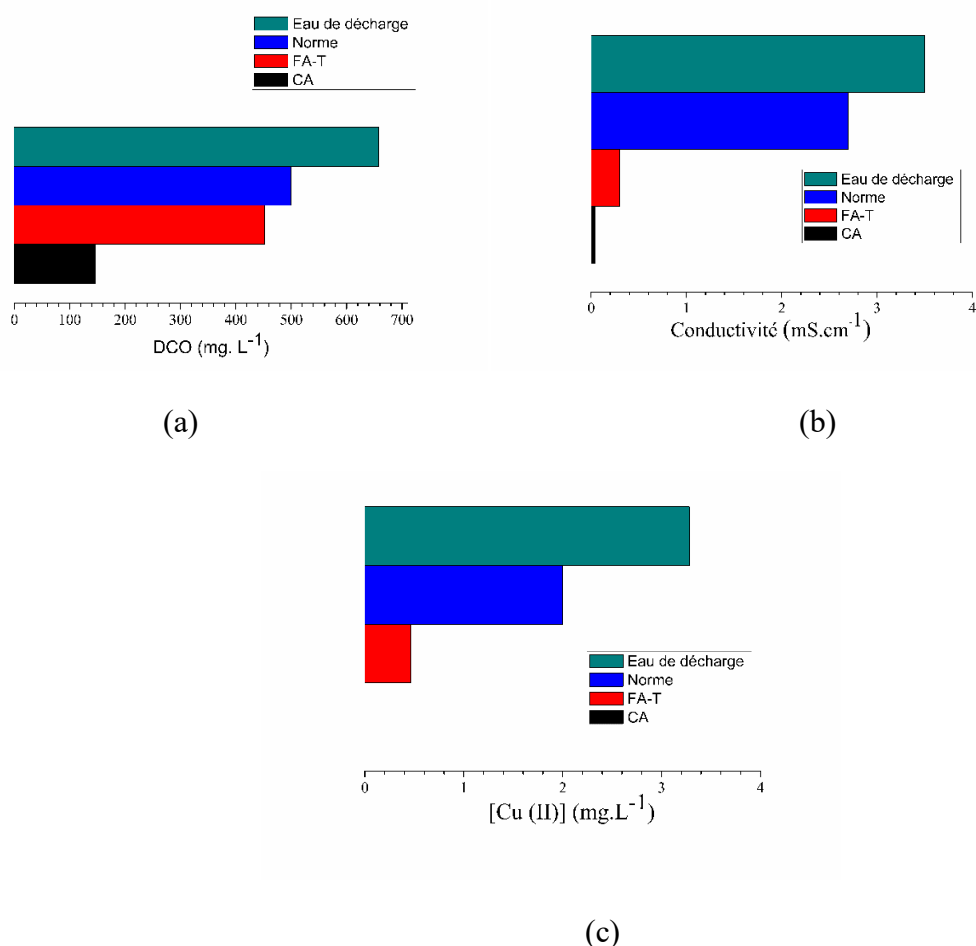


Figure 27 : Valeurs de DCO (a), conductivité (b) et Cu (II) (c) dans les eaux rejetées avant et après traitement par FA-T et charbon actif ainsi que la limite de rejet pour chaque paramètre

A partir de la figure 27, nous notons que l'adsorption utilisant AC est légèrement supérieure à celle observée par les FA-T en termes d'adsorption de Cu (II) et de diminution de la conductivité. Mais pour l'élimination de la MO, nous remarquons que la concentration finale de MO en utilisant l'AC est inférieure à celle que nous avons utilisée des FA-T. Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface spécifique du charbon actif ($789 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est plus grande que celle des FA-T ($215,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Mais il faut noter que le traitement utilisant les deux adsorbants a conduit à une eau inférieure aux limites de rejet marocaines. Ainsi, les FA-T peuvent être utilisés comme alternative CA à faible coût pour le traitement de finition des eaux usées textiles.

IV.5. Mécanisme réactionnel d'adsorption

Le mécanisme proposé pour l'adsorption des matières organiques (MO) et des métaux cationiques (Cu^{2+}) sur les FA-T est présenté sur la figure 28. Le pH du milieu étudié est de 8,21 (figure 12), ce qui est supérieur au pH_{pzc} de l'adsorbant (7,98), cela indique que les groupements fonctionnels de la surface des FA-T seront déprotonés par la présence d'ions OH^- dans la solution. Par conséquent, le support sera un attracteur de l'adsorbat chargé positivement. Toujours selon les résultats du titrage Boehm, au niveau de la surface des FA-T, il existe une concentration importante des groupes acides par rapport aux groupes basiques. Ainsi, la majorité des groupes fonctionnels sur la surface des FA-T sont acides, implique la présence de groupes plus oxygénés qui permettent une adsorption importante d'éléments cationiques. Ainsi, la charge électrique à la surface des FA-T a un grand effet sur l'adsorption des éléments cationiques [251]. Concernant l'adsorption MO (matières organiques) on sait que les colorants, les produits savonneux ... etc. sont généralement présents dans les effluents de l'industrie textile et qui ont une structure caractérisée par la présence des cycles aromatiques, on peut donc supposer que les molécules de MO seront adsorbées par les groupements hydroxyle OH, carbonyle, carboxyle et amide présents en surface des FA-T (révélée par l'analyse IR des FA-T).

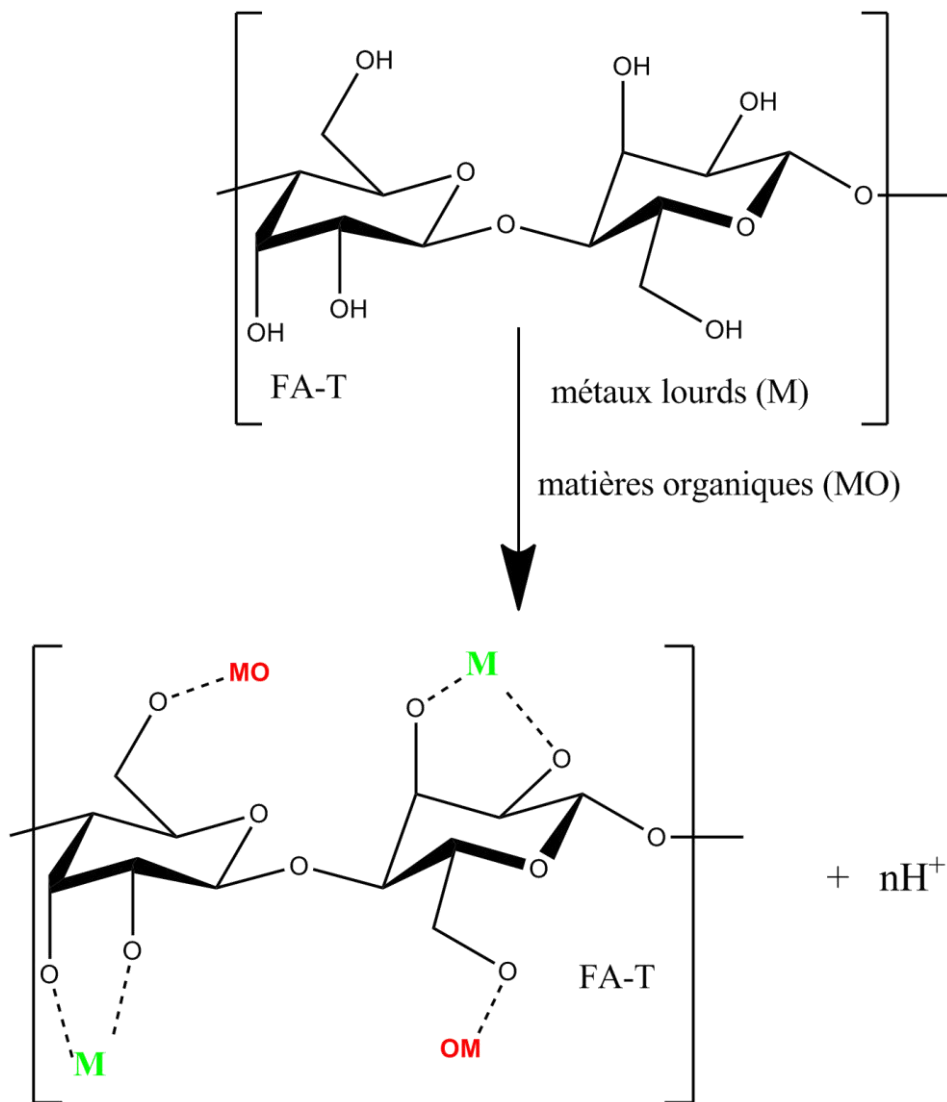


Figure 28 : Mécanisme d'adsorption du MO et Cu (II) par les FA-T

V. Régénération des FA-T

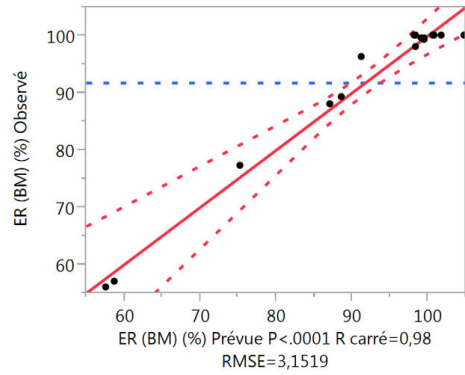
V.1. Régénération des FA-T après traitement de rejet synthétique

V.1.1. Optimisation

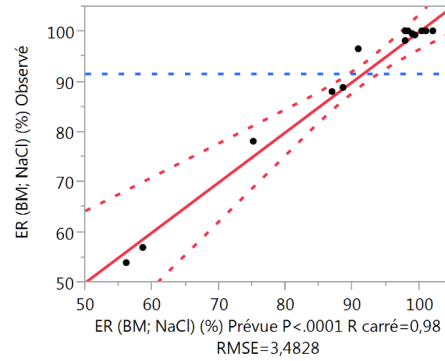
V.1.1.1. Validation du modèle

La figure 29 rassemble les graphiques de corrélation, pour l'étude de la régénération des FA-T en utilisant l'éthanol-Eau, l'acide chlorhydrique (HCl), la soude NaOH, le chlorure de sodium (NaCl) et l'eau distillée, après adsorption du BM en l'absence et en présence des sel(s). Les résultats des coefficients de détermination (R^2), montrent que le modèle polynomial à un bon ajustement pour les cinq réponses en utilisant les différent éluant étudiés avec des coefficients de détermination très proche de 1 (**Ethanol-eau** : R^2 (BM) = R^2 (BM ; NaCl) = R^2 (BM ; CaCl₂) = R^2 (BM ; FeCl₃) = R^2 (BM ; Mélange) = 0.98 ; **HCl**: R^2 (BM) = R^2 (BM ; NaCl) = R^2 (BM ; CaCl₂) = R^2 (BM ;

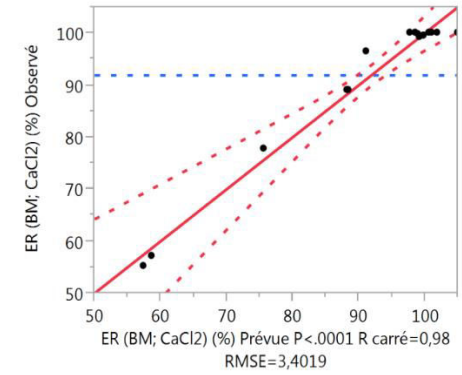
$\text{FeCl}_3 = R^2 (\text{BM} ; \text{Mélange}) = 0.98$; **NaOH** : $R^2 (\text{BM}) = R^2 (\text{BM} ; \text{NaCl}) = R^2 (\text{BM} ; \text{CaCl}_2) = R^2 (\text{BM} ; \text{FeCl}_3) = R^2 (\text{BM} ; \text{Mélange}) = 0.98$; **NaCl**: $R^2 (\text{BM}) = R^2 (\text{BM} ; \text{Mélange}) = 0.98$ et $R^2 (\text{BM} ; \text{NaCl}) = R^2 (\text{BM} ; \text{CaCl}_2) = R^2 (\text{BM} ; \text{FeCl}_3) = 0.99$; **Eau distillée** : $R^2 (\text{BM}) = R^2 (\text{BM} ; \text{FeCl}_3) = 0.97$; $R^2 (\text{BM} ; \text{NaCl}) = R^2 (\text{BM} ; \text{CaCl}_2) = 0.95$; $R^2 (\text{BM} ; \text{Mélange}) = 0.98$. Nous remarquons que les points expérimentaux sont proches de la droite théorique ; ce qui confirme que le CC illustre bien l'étude de régénération dans les systèmes étudiés en utilisant les différents éluants. Aussi, les p-valeurs dont les p-valeurs strictement inférieures à 0,001 confirment l'ajustement du plan de composite centré (CC) et indique sa fiabilité pour l'étude de la régénération des FA-T par l'éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl, et l'eau distillée.



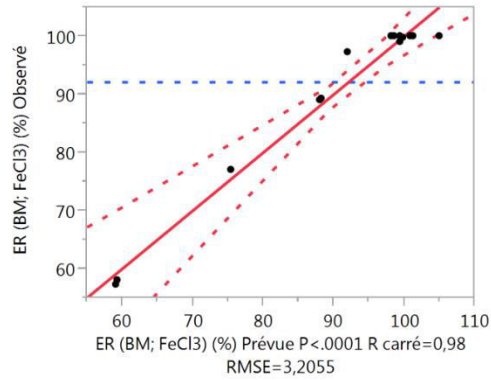
BM - (FA-T)/Ethanol-eau



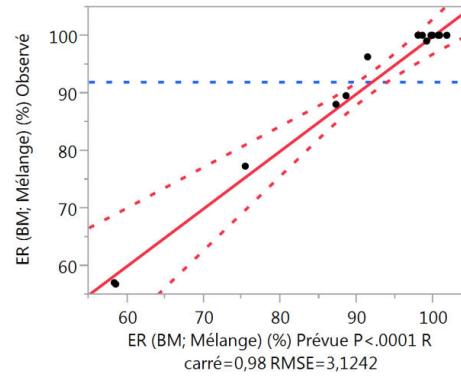
(BM ; NaCl) - (FA-T)/Ethanol-eau



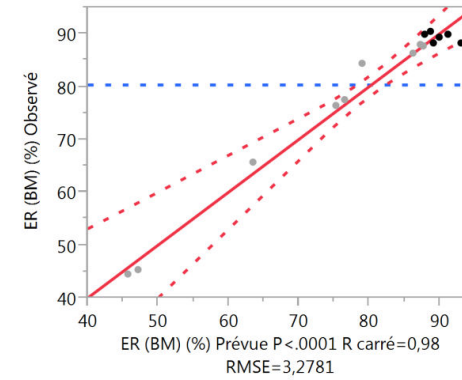
(BM ; CaCl₂) - (FA-T)/Ethanol-eau



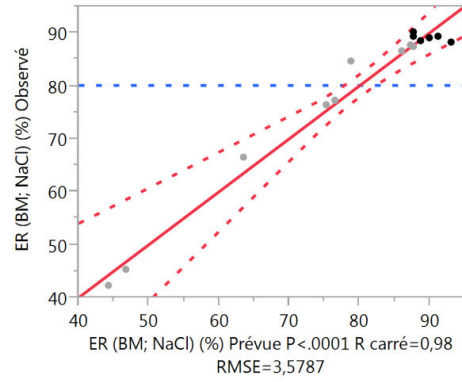
(BM ; FeCl₃) - (FA-T)/Ethanol-eau



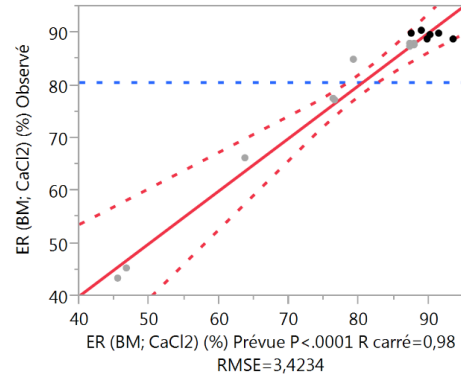
(BM ; Mélange) - (FA-T)/Ethanol-eau



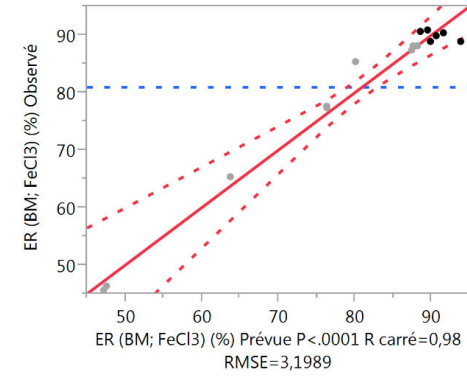
BM - (FA-T)/HCl



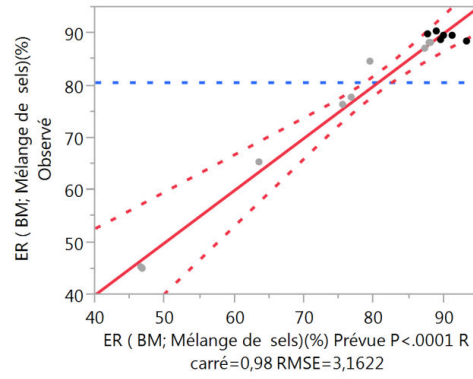
(BM ; NaCl) - (FA-T)/HCl



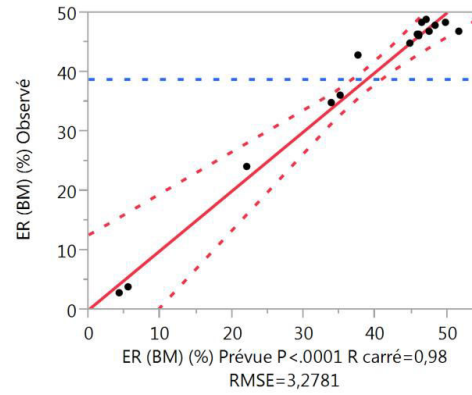
(BM ; CaCl₂) - (FA-T)/HCl



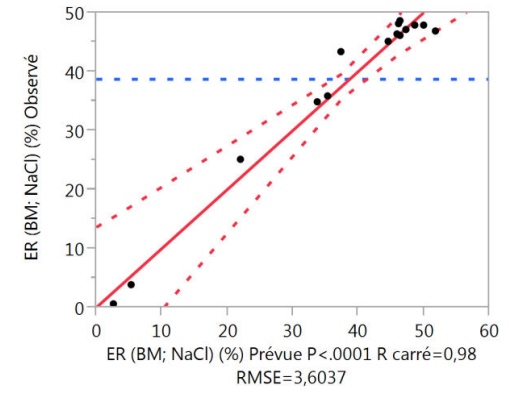
(BM ; FeCl₃) - (FA-T)/HCl



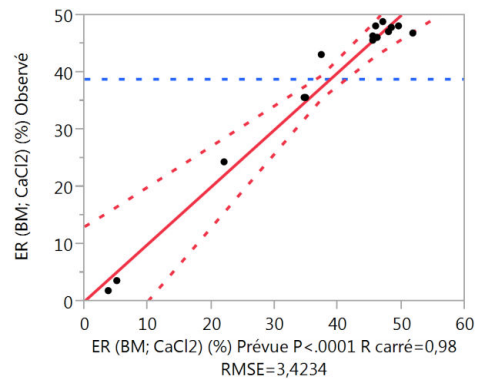
(BM ; Mélange) - (FA-T)/HCl



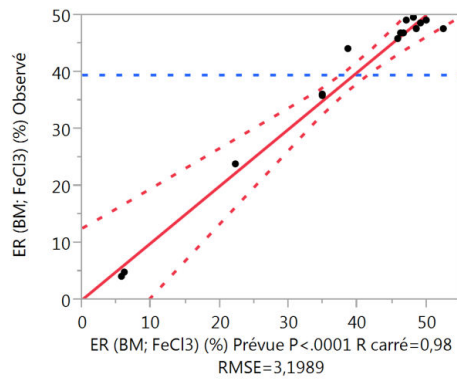
BM - (FA-T)/NaOH



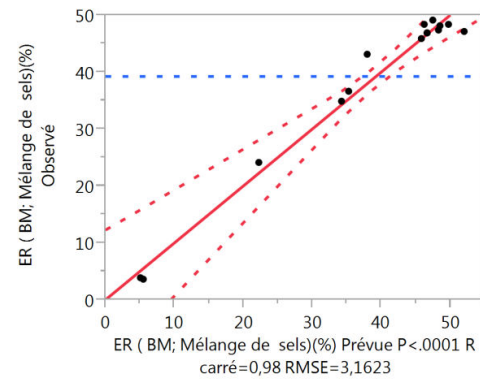
(BM ; NaCl) - (FA-T)/NaOH



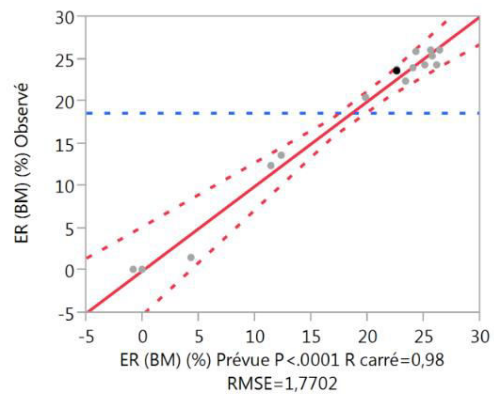
(BM ; CaCl₂) - (FA-T)/NaOH



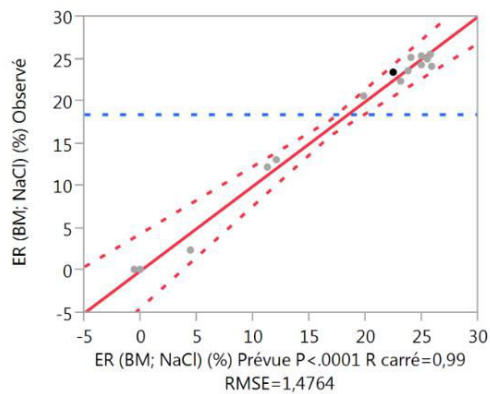
(BM ; FeCl₃) - (FA-T)/NaOH



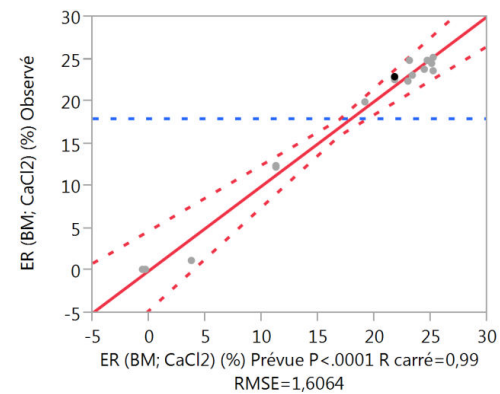
(BM ; Mélange) - (FA-T)/NaOH



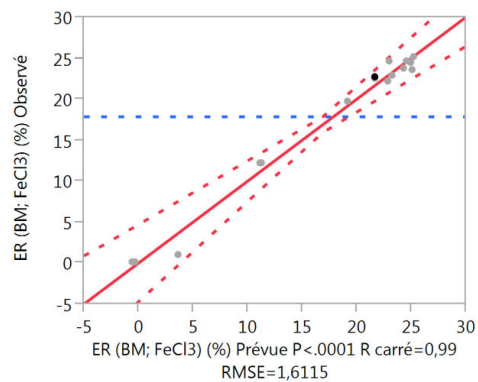
BM - (FA-T)/NaCl



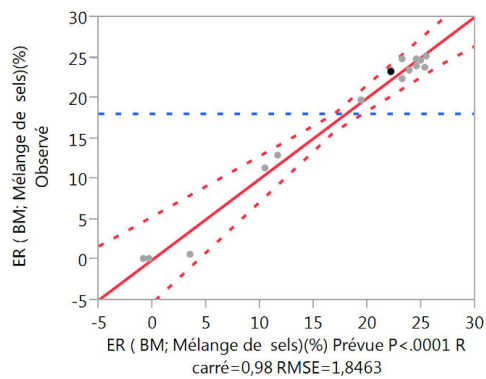
(BM ; NaCl) - (FA-T)/NaCl



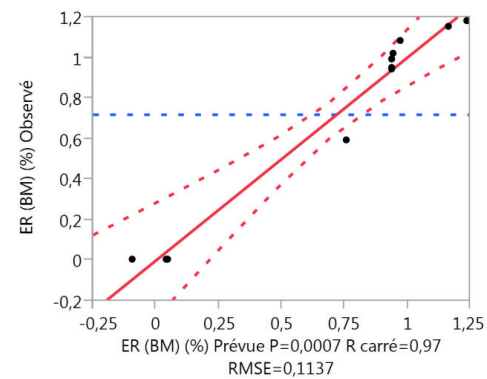
(BM ; CaCl₂) - (FA-T)/NaCl



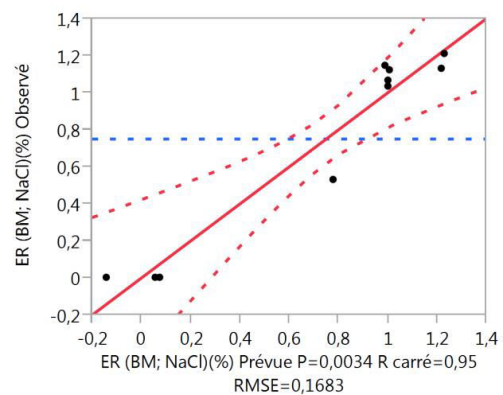
(BM ; FeCl₃) - (FA-T)/NaCl



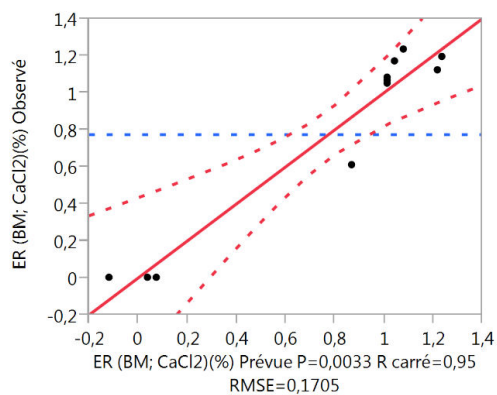
(BM ; Mélange) - (FA-T)/NaCl



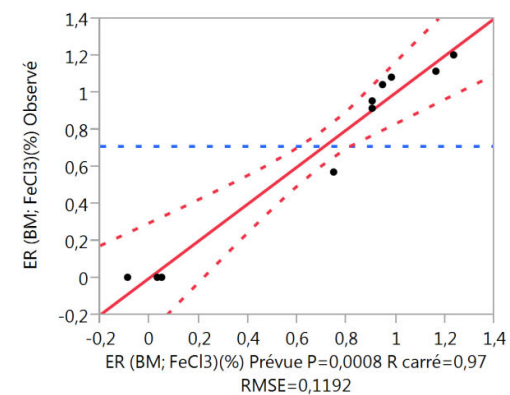
BM - (FA-T)/ Eau distillée



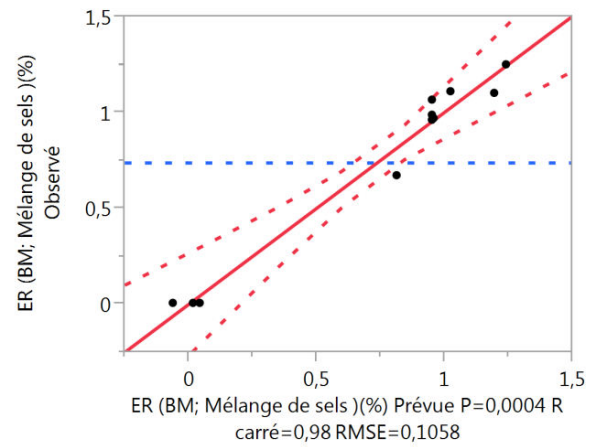
(BM ; NaCl) - (FA-T)/ Eau distillée



(BM ; CaCl₂) - (FA-T)/ Eau distillée



(BM ; FeCl₃) - (FA-T)/ Eau distillée



(BM ; Mélange) - (FA-T)/Eau distillée

Figure 29 : Graphes des valeurs observés en fonction des valeurs prévues pour la régénération des FA-T par Ethanol-Eau, HCl, NaOH, NaCl et Eau distillée en termes de ré-adsorption du BM, (BM ; NaCl), (BM ; CaCl₂), (BM ; FeCl₃) et (BM ; Mélange)

V.1.1.2. Equation de l'efficacité de régénération des FA-T

Afin de déterminer les équations du modèle pour chaque système étudié, il faut connaître les valeurs des coefficients de chaque terme du modèle donné par le logiciel JMP¹¹ on se basant sur un calcul matriciel. Cette relation est fondamentale et valable pour tous les modèles polynomiaux quel que soit leur degré et leur nombre de coefficients. Les tableaux 44 et 45 présentent les valeurs des coefficients des termes de différents paramètres estimés et leur(s) interaction(s) obtenu le CC pour la régénération des FA-T par éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et l'eau distillée en termes de ré-adsorption du BM en l'absence et en présence de(s) sel(s).

Tableau 44: Coefficients d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés

Terme		Constante	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₁	X ₂ *X ₂	X ₃ *X ₃
BM	Ethanol- Eau	99,48	13,23	6,80	0,37	-8,03	-0,27	0,04	-10,92	-1,48	-0,76
BM;NaCl		99,52	13,43	6,96	0,51	-8,27	-0,49	-0,26	-10,76	-1,67	-1,06
BM; CaCl ₂		99,79	13,16	6,92	-0,11	-8,23	0,22	0,25	-11,09	-1,74	-0,59
BM; FeCl ₃		99,89	12,97	6,58	0,02	-7,87	0,07	0,14	-11,45	-1,35	-0,42
BM; ∑Sels		99,91	13,16	6,76	0,23	-7,99	-0,16	0,23	-11,31	-1,76	-0,44
BM	HCl	87,71	13,85	7,07	0,50	-7,69	-0,11	-0,04	-10,24	-1,54	-0,81
BM;NaCl		87,74	13,89	7,16	0,65	-8,02	-0,32	-0,27	-10,27	-1,68	-1,07
BM; CaCl ₂		88,04	13,86	7,15	0,03	-7,99	0,39	0,24	-10,43	-1,64	-0,67
BM; FeCl ₃		88,20	13,91	6,91	0,16	-7,53	0,23	0,05	-10,56	-1,22	-0,61
BM; ∑Sels		88,15	13,82	6,98	0,37	-7,74	0,01	0,22	-10,68	-1,69	-0,51
BM	NaOH	46,17	13,85	7,07	0,50	-7,69	-0,11	-0,04	-10,24	-1,54	-0,81
BM;NaCl		46,38	13,93	7,18	0,68	-8,06	-0,35	-0,31	-10,29	-1,70	-1,08
BM; CaCl ₂		46,30	13,87	7,15	0,03	-7,99	0,39	0,23	-10,43	-1,65	-0,68
BM; FeCl ₃		46,76	13,92	6,91	0,16	-7,53	0,23	0,05	-10,57	-1,22	-0,61
BM; ∑Sels		46,79	13,82	6,98	0,37	-7,74	0,01	0,27	-10,68	-1,69	-0,52
BM	NaCl	22,68	9,98	3,20	0,39	-2,92	-0,03	0,04	-8,36	0,34	1,07
BM;NaCl		22,55	9,77	3,03	0,31	-2,95	0,01	0,05	-8,28	0,31	0,93
BM; CaCl ₂		21,89	9,70	2,99	0,18	-2,87	0,11	-0,04	-8,42	0,37	1,34
BM; FeCl ₃		21,77	9,69	2,98	0,19	-2,83	0,13	-0,03	-8,40	0,38	1,35
BM; ∑Sels		22,18	9,83	2,99	0,37	-2,83	-0,07	0,14	-8,74	0,25	1,42

X₁ : Concentration de solvant

X₂ : Temps total de régénération

X₃ : Débit

Tableau 45 : Estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par l'eau distillée en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés

Terme	BM	BM; NaCl	BM; CaCl ₂	BM; FeCl ₃	BM; ∑Sels
Constante	0,94	1,01	1,02	0,91	0,95
X ₁	0,56	0,58	0,59	0,57	0,58
X ₂	0,11	0,10	0,09	0,09	0,07
X ₁ *X ₂	0,04	0,0025	-0,01	0,03	0,04
X ₁ *X ₁	-0,33	-0,35	-0,39	-0,30	-0,33
X ₂ *X ₂	-0,07	-0,12	-0,06	-0,05	-0,06

X₁ : Temps total de régénération

X₂ : Débit

Les équations du modèle quadratique utilisées pour la modélisation de la régénération des FA-T par les différents solvants en terme ré-adsorption du BM dans les systèmes étudiés s'écrivent comme suit :

Ethanol-eau

$$ER_{BM/Ethanol-eau} = 99,48 + 13,23X_1 + 6,80 X_2 + 0,37 X_3 - 8,03 X_1X_2 - 0,27 X_1X_3 + 0,04 X_2X_3 - 10,92 X_1^2 - 1,48 X_2^2 - 0,76 X_3^2 \quad (\text{Éq 26})$$

$$ER_{BM;NaCl/Ethanol-eau} = 99,52 + 13,43X_1 + 6,96 X_2 + 0,51 X_3 - 8,27 X_1X_2 - 0,49 X_1X_3 + 0,26 X_2X_3 - 10,76X_1^2 - 1,48 X_2^2 - 1,06 X_3^2 \quad (\text{Éq 27})$$

$$ER_{BM;CaCl_2/Ethanol-eau} = 99,79 + 13,16X_1 + 6,92 X_2 + 0,11 X_3 - 8,23 X_1X_2 - 0,22 X_1X_3 + 0,25 X_2X_3 - 11,09X_1^2 - 1,74 X_2^2 - 0,59 X_3^2 \quad (\text{Éq 28})$$

$$ER_{BM;FeCl_3/Ethanol-eau} = 99,98 + 12,97X_1 + 6,58 X_2 + 0,02 X_3 - 7,87 X_1X_2 - 0,07 X_1X_3 + 0,14 X_2X_3 - 11,45X_1^2 - 1,35 X_2^2 - 0,42 X_3^2 \quad (\text{Éq 29})$$

$$ER_{BM;Mélange de sels/Ethanol-eau} = 99,91 + 13,16X_1 + 6,76 X_2 + 0,23 X_3 - 7,99 X_1X_2 - 0,16 X_1X_3 + 0,23 X_2X_3 - 11,31X_1^2 - 1,76 X_2^2 - 0,44 X_3^2 \quad (\text{Éq 30})$$

HCl

$$ER_{BM/HCl} = 87,71 + 13,85X_1 + 7,07 X_2 + 0,50 X_3 - 7,69X_1X_2 - 0,11 X_1X_3 + 0,04 X_2X_3 - 10,24X_1^2 - 1,54 X_2^2 - 0,81X_3^2 \quad (\text{Éq 31})$$

$$ER_{BM;NaCl/HCl} = 87,74 + 13,89X_1 + 7,16 X_2 + 0,65 X_3 - 8,02 X_1X_2 - 0,32 X_1X_3 + 0,27 X_2X_3 - 10,27X_1^2 - 1,68 X_2^2 - 1,07 X_3^2 \quad (\text{Éq 32})$$

$$ER_{BM;CaCl_2/HCl} = 88,04 + 13,86X_1 + 7,15 X_2 + 0,03 X_3 - 7,99 X_1X_2 - 0,39 X_1X_3 + 0,24 X_2X_3 - 10,43X_1^2 - 1,64 X_2^2 - 0,67 X_3^2 \quad (\text{Éq 33})$$

$$ER_{BM;FeCl_3/HCl} = 88,20 + 13,91X_1 + 6,91 X_2 + 0,16 X_3 - 7,53 X_1X_2 - 0,23 X_1X_3 + 0,05 X_2X_3 - 10,56X_1^2 - 1,22 X_2^2 - 0,61 X_3^2 \quad (\text{Éq 34})$$

$$ER_{BM;Mélange/HCl} = 88,15 + 13,82X_1 + 6,98X_2 + 0,37 X_3 - 7,74 X_1X_2 - 0,01 X_1X_3 + 0,22 X_2X_3 - 10,68X_1^2 - 1,69X_2^2 - 0,51 X_3^2 \quad (\text{Éq 35})$$

NaOH

$$ER_{BM/NaOH} = 46.17 + 13.85X_1 + 7.07X_2 + 0.50X_3 - 7.69X_1X_2 - 0.11X_1X_3 + 0.04X_2X_3 - 10.24X_1^2 - 1.54X_2^2 - 0.81X_3^2 \quad (\text{Éq 36})$$

$$ER_{BM;NaCl/NaOH} = 46.38 + 13.93X_1 + 7.18X_2 + 0.68X_3 - 8.06X_1X_2 - 0.35X_1X_3 + 0.31X_2X_3 - 10.29X_1^2 - 1.70X_2^2 - 1.08X_3^2 \quad (\text{Éq 37})$$

$$ER_{BM;CaCl_2/NaOH} = 46.30 + 13.87X_1 + 7.15X_2 + 0.03X_3 - 7.99X_1X_2 + 0.39X_1X_3 + 0.23X_2X_3 - 10.43X_1^2 - 1.65X_2^2 - 0.68X_3^2 \quad (\text{Éq 38})$$

$$ER_{BM;FeCl_3/NaOH} = 46.76 + 13.92X_1 + 6.91X_2 + 0.16X_3 - 7.53X_1X_2 + 0.23X_1X_3 + 0.05X_2X_3 - 10.57X_1^2 - 1.22X_2^2 - 0.61X_3^2 \quad (\text{Éq 39})$$

$$ER_{BM;Mélange/NaOH} = 46.79 + 13.82X_1 + 6.98X_2 + 0.37X_3 - 7.74X_1X_2 - 0.01X_1X_3 + 0.27X_2X_3 - 10.68X_1^2 - 1.69X_2^2 - 0.51X_3^2 \quad (\text{Éq 40})$$

NaCl

$$ER_{BM/NaCl} = 22.68 + 9.98X_1 + 3.20X_2 + 0.39X_3 - 2.92X_1X_2 - 0.03X_1X_3 + 0.04X_2X_3 - 8.36X_1^2 + 0.34X_2^2 + 1.07X_3^2 \quad (\text{Éq 41})$$

$$ER_{BM;NaCl/NaCl} = 22.55 + 9.77X_1 + 3.03X_2 + 0.31X_3 - 2.95X_1X_2 + 0.01X_1X_3 + 0.05X_2X_3 - 8.28X_1^2 + 0.31X_2^2 - 0.93X_3^2 \quad (\text{Éq 42})$$

$$ER_{BM;CaCl_2/NaCl} = 21.89 + 9.70X_1 + 2.99X_2 + 0.18X_3 - 2.87X_1X_2 + 0.11X_1X_3 - 0.04X_2X_3 - 8.42X_1^2 + 0.37X_2^2 - 1.34X_3^2 \quad (\text{Éq 43})$$

$$ER_{BM;FeCl_3/NaCl} = 22.77 + 9.69X_1 + 2.98X_2 + 0.19X_3 - 2.83X_1X_2 + 0.13X_1X_3 - 0.03X_2X_3 - 8.404X_1^2 + 0.38X_2^2 - 1.35X_3^2 \quad (\text{Éq 44})$$

$$ER_{BM;Mélange/NaCl} = 22.18 + 9.83X_1 + 2.99X_2 + 0.37X_3 - 2.83X_1X_2 - 0.07X_1X_3 + 0.14X_2X_3 - 8.74X_1^2 + 0.25X_2^2 - 1.42X_3^2 \quad (\text{Éq 45})$$

Eau distillé

$$ER_{BM/Eau\ distillé} = 0.94 + 0.56X_1 + 0.11X_2 + 0.04X_1X_2 - 0.33X_1^2 - 0.07X_2^2 \quad (\text{Éq 46})$$

$$ER_{BM;NaCl/Eau\ distillé} = 1.01 + 0.58X_1 + 0.10X_2 + 0.0025X_1X_2 - 0.35X_1^2 - 0.12X_2^2 \quad (\text{Éq 47})$$

$$ER_{BM;CaCl_2/Eau\ distillé} = 1.02 + 0.59X_1 + 0.09X_2 + 0.01X_1X_2 - 0.39X_1^2 + 0.06X_2^2 \quad (\text{Éq 48})$$

$$ER_{BM;FeCl_3/Eau\ distillé} = 0.91 + 0.57X_1 + 0.09X_2 + 0.03X_1X_2 + 0.30X_1^2 + 0.05X_2^2 \quad (\text{Éq 49})$$

$$ER_{BM;Mélange/Eau\ distillé} = 0.95 + 0.58X_1 + 0.07X_2 + 0.04X_1X_2 - 0.33X_1^2 - 0.06X_2^2 \quad (\text{Éq 50})$$

Les tableaux 46 et 47 regroupent les p-valeurs de chaque facteur et interaction susceptible d'influer l'efficacité de régénération du BM par l'éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl, et l'eau distillée pour les différents systèmes BM et BM ; sel(s) étudiés.

Tableau 46 : p-valeurs des termes (facteur(s) et leurs interactions) pour l'étude de l'efficacité de la régénération des FA-T par éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption du BM dans les différents

Terme	Solvants	Constant e	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₁	X ₂ *X ₂	X ₃ *X ₃
BM	Ethanol - eau	<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,7193	0,0002*	0,8172	0,9689	0,0008*	0,4670	0,7063
BM; NaCl		<,0001*	<,0001*	0,0004*	0,6549	0,0003*	0,7032	0,8380	0,0015*	0,4577	0,6345
BM; CaCl₂		<,0001*	<,0001*	0,0004*	0,9214	0,0002*	0,8593	0,8389	0,0011*	0,4293	0,7835
BM; FeCl₃		<,0001*	<,0001*	0,0003*	0,9810	0,0002*	0,9516	0,9077	0,0006*	0,5120	0,8372
BM; ∑Sels		<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,8196	0,0002*	0,8880	0,8401	0,0006*	0,3877	0,8231
BM	HCl	<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,9304	0,9718	0,0014*	0,4673	0,6965	0,4673	0,6965
BM; NaCl		<,0001*	<,0001*	0,0004*	0,8083	0,8334	0,0022*	0,4656	0,6389	0,4656	0,6389
BM; CaCl₂		<,0001*	<,0001*	0,0003*	0,7559	0,8492	0,0016*	0,4563	0,7549	0,4563	0,7549
BM; FeCl₃		<,0001*	<,0001*	0,0003*	0,8421	0,9668	0,0010*	0,5521	0,7657	0,5521	0,7657
BM; ∑Sels		<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,9940	0,8521	0,0009*	0,4112	0,7983	0,4112	0,7983
BM	NaOH	<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,6423	0,0003*	0,9304	0,9718	0,0014*	0,4673	0,6965
BM; NaCl		<,0001*	<,0001*	0,0004*	0,5712	0,0004*	0,7900	0,8147	0,0023*	0,4652	0,6371
BM; CaCl₂		<,0001*	<,0001*	0,0003*	0,9815	0,0003*	0,7559	0,8492	0,0016*	0,4563	0,7549
BM; FeCl₃		<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,8825	0,0003*	0,8421	0,9668	0,0010*	0,5521	0,7657
BM; ∑Sels		<,0001*	<,0001*	0,0002*	0,7216	0,0002*	0,9940	0,8521	0,0009*	0,4118	0,7971
BM	NaCl	<,0001*	<,0001*	0,0007*	0,5106	0,0023*	0,9677	0,9554	0,0001*	0,7606	0,3564
BM; NaCl		<,0001*	<,0001*	0,0003*	0,5228	0,0008*	0,9834	0,9209	<,0001*	0,7393	0,3381
BM; CaCl₂		<,0001*	<,0001*	0,0006*	0,7335	0,0015*	0,8536	0,9408	<,0001*	0,7188	0,2150
BM; FeCl₃		<,0001*	<,0001*	0,0006*	0,7147	0,0016*	0,8310	0,9645	<,0001*	0,7068	0,2109
BM; ∑Sels		<,0001*	<,0001*	0,0014*	0,5496	0,0034*	0,9220	0,8349	<,0001*	0,8294	0,2477

X₁ : Concentration de solvant

X₂ : Temps total de régénération

X₃ : Débit

Tableau 47: p-valeurs d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par eau distillé en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés

Terme	BM	BM; NaCl	BM; CaCl ₂	BM; FeCl ₃	BM; Σ Sels
Constant	<,0001*	<,0001*	<,0001*	<,0001*	<,0001*
X ₁ (min)(10,120)	<,0001*	0,0004*	<,0001*	<,0001*	<,0001*
X ₂ (mL/min)(1,10)	0,0668	0,1930	0,0006*	0,0992	0,1502
X ₁ (min)*X ₂ (mL/min)	0,5129	0,9775	0,7335	0,6360	0,5374
X ₁ (min)*X ₁ (min)	0,0056*	0,0214*	0,0015*	0,0097*	0,0040*
X ₂ (mL/min)*X ₂ (mL/min)	0,3573	0,3099	0,8536	0,4995	0,3783

X₁ : Temps total de régénération

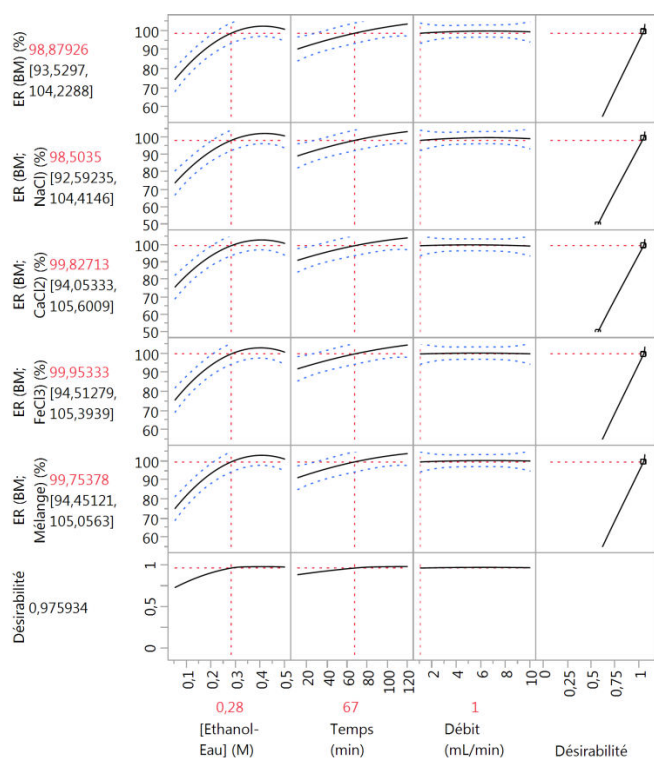
X₂ : Débit

Le potentiel d'effet des termes sur l'efficacité de la régénération en termes de ré-adsorption du BM après traitement de régénération par les différents solvants étudiés dans chaque système est indispensable pour la détection des paramètres les plus influents sur le phénomène. D'après le tableau 46 nous notons que les facteurs qui influent hautement l'efficacité de régénération des FA-T par l'éthanol-eau sont la concentration de l'éthanol-eau, le temps total de régénération, l'interaction entre la concentration de l'éthanol-eau-le temps total de régénération et l'interaction double de la concentration de l'éthanol-eau car leurs p-valeurs sont inférieure à 0,01. Ce qui signifie que valeurs des niveaux du temps et de concentration de l'éthanol-eau ont plus d'effet sur l'efficacité de régénération ainsi que les valeurs prise par leurs combinaisons ou interaction (c.-à-d. en prenant le niveau +1 pour un facteur et -1 pour l'autre) ((c.-à-d en prenant des hautes valeurs un facteur et des basses valeurs pour l'autre). Pourtant la variation du débit n'a pas d'effet sur la régénération des FA-T par l'éthanol-eau. Nous remarquons aussi que la régénération des FA-T par HCl est influencée par la concentration du HCl, le temps total de régénération, l'interaction entre la concentration de HCl et le temps total de régénération et l'interaction quadratique de la concentration de HCl. Pour l'étude de régénération des FA-T par NaOH les paramètres les plus influant sur la régénération en terme ré-adsorption du BM dans les différents systèmes étudiés sont la [NaOH], temps total de la régénération, l'interaction entre [NaOH] et Temps total de régénération et l'interaction double de [NaOH] des p-valeur <0,01 ce qui illustre leurs grands effets sur le phénomène étudié. Concernant NaCl, nous constatons que les termes qui ont un effet significatif sur l'efficacité de la régénération sont : la concentration de NaCl, le temps total de régénération, l'interaction entre [NaCl] et le temps total de régénération et l'effet quadratique de la concentration du NaCl, par contre les autres facteurs sont non significatifs car leur p-valeur est supérieur à 0,05.

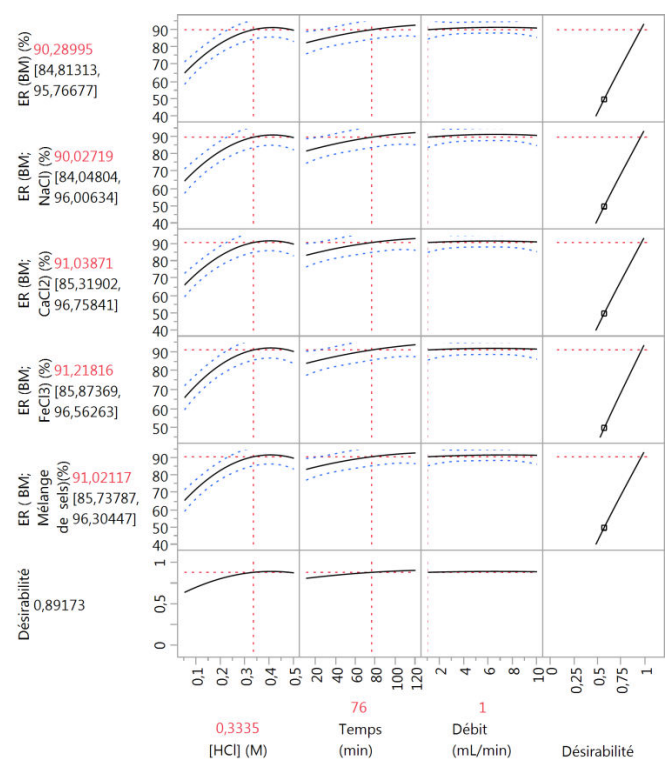
A partir du tableau 47 nous remarquons que les facteurs qui ont un effet significatif sur la régénération des FA-T par l'eau distillé sont le temps total de la régénération et l'interaction double du temps total de régénération pour les cinq systèmes adsorbat-adsorbant étudiés. Sauf que pour la régénération des FA-T en termes de ré-adsorption du BM en milieu CaCl_2 , la régénération dépend également du débit de la purge de l'eau distillée.

V.1.1.3. Profilur de prévision

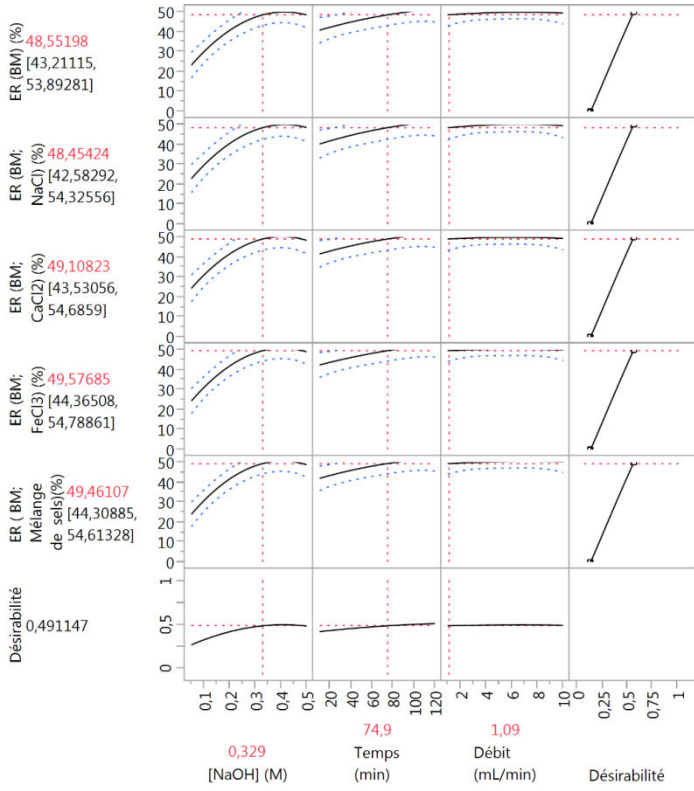
La figure 30 regroupe les profilers de prévision qui relie la réponse souhaitée (rendement de ré-adsorption) et les valeurs de l'intervalle expérimental des facteurs étudiés (Concentration du solvant, temps totale de la régénération et de débit de la purge du solvant) pour les différents régénérant étudiés (éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl). Le profileur permet aussi d'analyser l'influence de tous les facteurs sur la capacité de régénération du BM dans les différents systèmes étudiés de manière interactive, d'identifier ceux qui ont un impact sur les réponses et de trouver les paramètres optimaux pour une ou plusieurs réponses à l'aide des fonctions de désirabilité permettant d'avoir une meilleure régénération possible des FA-T, capable de ré-adsorber les molécules du BM avec grande efficacité dans les systèmes d'étude.



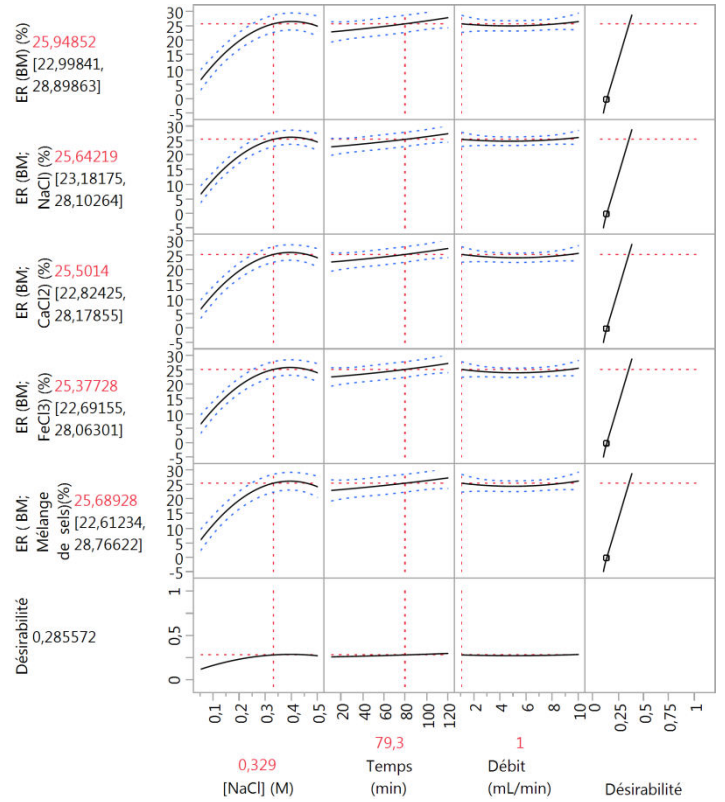
(a)



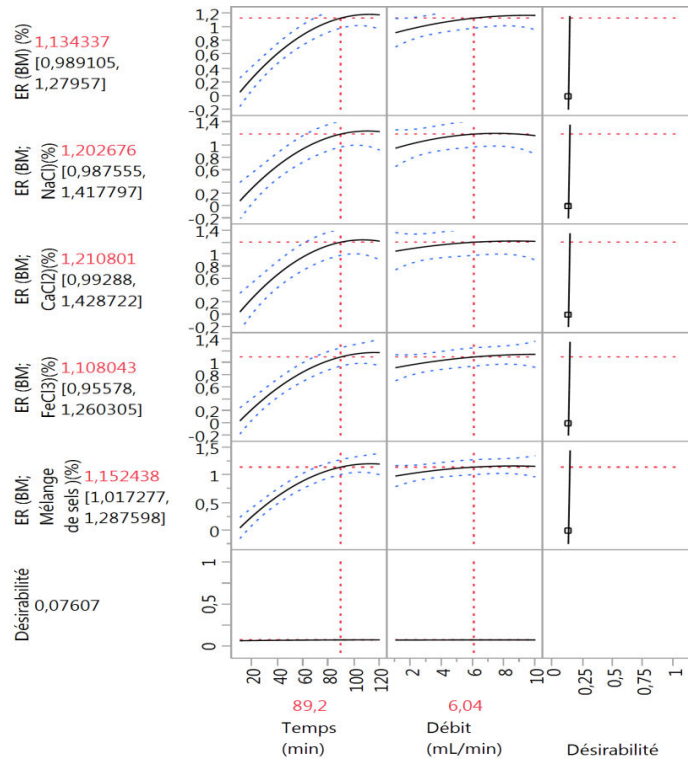
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 30 : Profilur de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau (a), HCl (b), NaOH (c), NaCl (d) et eau distillée (e) dans les différents systèmes étudiés

L'examen du profileur de régénération des FA-T par l'éthanol-eau dans les différents systèmes étudiés montre de bons rendements de ré-adsorption du BM (figure 30 (a)).

Nous remarquons d'après la figure 30 (a) que l'augmentation de la concentration de l'éthanol-eau conduit à l'augmentation de l'efficacité de régénération des FA-T. Cela est principalement dû à la liaison hydrogène et à l'interaction hydrophobe entre les molécules d'éthanol-eau avec les molécules du BM fixé sur les FA-T [253]. Ce qui contribue à la solubilité du BM en libérant les sites actifs occupés ce qui augmentent la probabilité de ré-adsorption des molécules d'une nouvelle solution ce qui explique les grandes valeurs de d'efficacité de régénération. On observe aussi que l'augmentation du temps totale de régénération a un effet positif sur l'efficacité de régénération des FA-T par éthanol-eau dans les différents systèmes étudiés. Ce qui peut être justifiés par la favorisation de la probabilité de contact entre les molécules du solvant et celles des FA-T. Pourtant l'influence du débit sur la régénération est constante c'est à dire aucune amélioration d'efficacité de régénération n'est observé, le rendement prend des valeurs presque constantes lorsqu'en augment ou bien diminue les valeurs de débit. Les optimums d'efficacité observée pour la régénération des FA-T dans les différents systèmes étudiés sont 98,88%, 98,50%, 98,83%, 99,95%, 99,75% respectivement pour la ré-adsorption du BM seul, BM en présence du NaCl, CaCl₂, FeCl₃ et mélange de sels. Les conditions optimales de régénération sont : [Ethanol-eau] = 0,28 mg/L, temps totaux de régénération=67 min et un débit de 1mL/min.

D'après la figure 30 (b) nous remarquons que l'augmentation de la concentration du HCl et du temps varie proportionnellement avec le rendement de la régénération des FA-T par HCl dans les différents systèmes étudiés. Tandis que l'influence du débit sur la régénération est constante.

L'influence de la concentration du HCl est expliquée par le pouvoir solvatant du solvant et le gradient de concentration qui aident à la diffusion ou à la migration des molécules du BM de la phase solide vers la phase liquide. En d'autres termes, l'extension de la régénération est proportionnelle à la concentration suivie du temps d'exposition des molécules adsorbées aux solutions d'équilibrage [161]. De cette manière, la concentration du solvant affecte la désorption du BM, par conséquent la régénération des FA-T. Donc d'après le profileur de prévision figure 30 (b), les meilleures conditions opératoires pour l'optimisation de la régénération des FA-T par HCl dans les différents systèmes étudiés avec les meilleures réponses possibles sont : [HCl]=0.3335 M ; temps totaux de régénération de 76 min et un débit de 1mL/min. Pour des rendements de régénération allant de 90% 91%.

Le profileur de prévision pour la régénération des FA-T par NaOH dans les différents systèmes étudiés (figure 30 (c)) confirme les informations données par le résultat de l'analyse des

estimations et des p-valeurs des termes des différents termes qui semblent les plus influent et qui sont la concentration de NaOH et le temps total de la régénération.

En allant de 0,05 à 0,329 M, l'efficacité de régénération des FA-T en termes de ré-adsorption du BM a augmenté jusqu'à 49% pour les différents systèmes en raison de l'importante concentration des ions hydroxyle (OH^-) dans des concentrations de NaOH élevée. Après cela, de 0,329 à 0,5 M, le pourcentage de récupération était presque constant ainsi, la valeur 0,329 M a été considérée comme une concentration optimale de NaOH pour la régénération. Les résultats montrent aussi que l'efficacité de régénération du BM augmentait avec l'augmentation du temps du contact avant que l'équilibre ne soit atteint et qu'après l'équilibre le pourcentage d'adsorption du BM serait constant. De plus, on peut voir que la plupart des molécules du BM sont adsorbées sur la surface de l'adsorbant dans les 74 premières minutes. Donc les conditions optimales de la régénération par NaOH sont : $[\text{NaOH}] = 0.329 \text{ M}$, temps totaux de régénération = 74.9 min, et un débit de 1,09 ml/min.

D'après la figure 30 (d) nous pouvons observer que la capacité de la régénération des FA-T par NaCl dans les différents systèmes étudiés augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration de NaCl et du temps. Cependant, elle est constante considérablement avec l'augmentation ou bien la diminution du débit. L'analyse du profileur fournit également, les conditions optimales. Comme illustré sur la figure 30 (d), une capacité optimale de la régénération des FA-T par NaCl dans les différents systèmes étudié d'environ 25,95%, 25,64%, 25,50%, 25,38% et 25,69% en termes de ré-adsorption du BM, (BM ; NaCl) (BM ; CaCl_2), (BM ; FeCl_3) et (BM ; Mélange) respectivement obtenue en utilisant 0.329 M de NaCl, 79,3 min et 1 mL/min du débit.

Pour l'eau distillée, la figure 30 (e) montre que le rendement de la régénération des FA-T par l'eau distillé dans les différents systèmes étudiés dépend du temps et le débit. Le rendement de la régénération augmente avec l'augmentation du temps pour atteindre son maximum dans les conditions optimales, définies. La performance de la régénération est égale à 1,13%, 1,20%, 1,21%, 1,11% et 1,15% pour BM, (BM ; NaCl) (BM ; CaCl_2), (BM ; FeCl_3) et (BM ; Mélange) respectivement dans les conditions suivantes : Temps = 89.2 min et Débit = 6.04 mL/min.

V.1.2. Récapitulation et comparaison

Les études de régénération sont importantes pour étudier la possibilité de réutilisation ultérieure des FA-T. Dans cette étude, les solutions : éthanol- eau, HCl, NaOH, NaCl, et H_2O à différentes concentrations, ont été utilisés comme éluant. Les pourcentages d'efficacité de régénération dans

les conditions optimales de ré-adsorption du BM dans les différents système (BM; BM, NaCl; BM, CaCl₂; BM, FeCl₃; et BM,ΣSels pour chaque éluant sont répertoriés dans le tableau 48.

Tableau 48: Paramètres optimales ainsi que les rendements d'efficacité de la régénération correspondante pour les différents éluant utilisées pour ré-adsorption du BM sur les FA-T

Solvant	[Eluant] (M)	Temps total de régénération (Min)	Débit (mL/min)	ER (MB) (%)	ER (MB;NaCl) (%)	ER (MB;CaCl ₂) (%)	ER (MB;FeCl ₃) (%)	ER (MB;ΣSels) (%)
Ethanol- Eau	0,28	67	1	98,88	98,50	99,83	99,95	99,75
HCl	0,335	76	1	90,29	90,03	91,04	91,22	91,01
NaCl	0,329	74,6	1,09	48,55	48,45	49,11	49,58	49,46
NaOH	0,329	79,3	1,00	25,95	25,64	25,50	23,38	25,69
Eau distillée	-	89,2	6,04	1,13	1,20	1,21	1,11	1,15

Nous observons qu'une meilleure capacité de régénération des FA-T en termes de ré-adsorption du BM est observée en utilisant l'éthanol-eau (allant de 98,50 à 99,95%) et HCl (allant de 90,03 à 91,22%). Pourtant le temps total de régénération pour l'éthanol-eau et un peu moins longue (67min) que celui du HCl. Donc on peut considérer que l'éthanol-eau est le solvant le plus convenable pour la régénération du BM en présence et en absence des sels.

V.1.3. Cycle de régénération

L'objectif principal de l'étude de régénération est de déterminer l'efficacité d'adsorption après plusieurs cycles successifs d'adsorption. Après avoir identifié l'éluant adéquat de la régénération, nous avons étudié le nombre de cycle de régénération effective des FA-T-en utilisant Ethanol-eau.

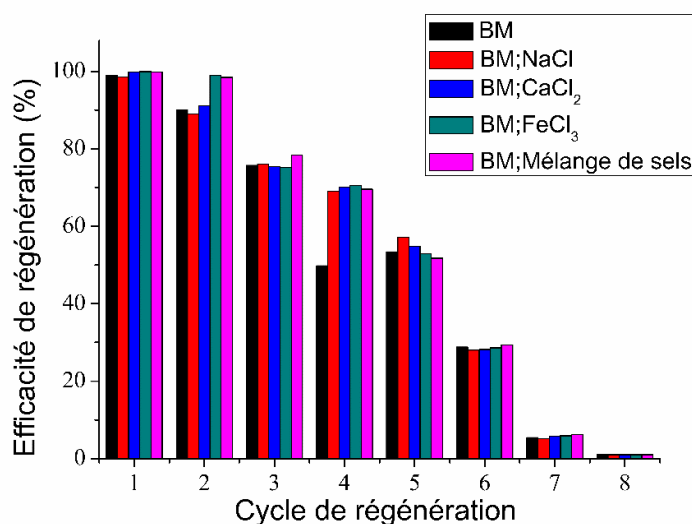


Figure 31 : Cycle de la régénération des FA-T après traitement du BM, BM ; NaCl, BM ; CaCl₂, BM ; FeCl₃ ; BM ;Mélange de sels

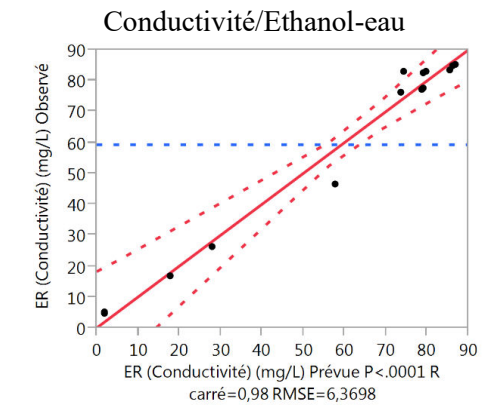
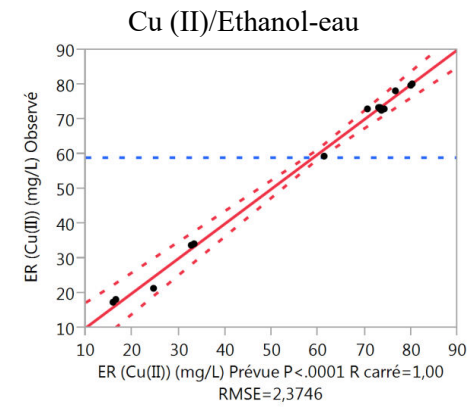
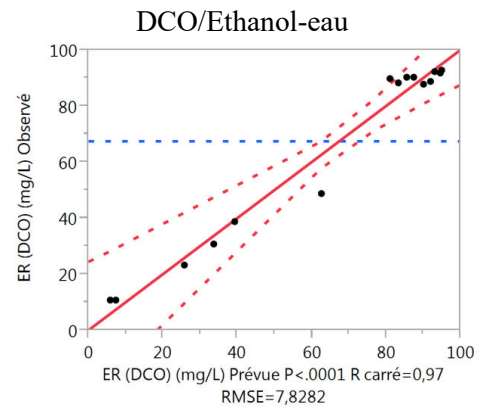
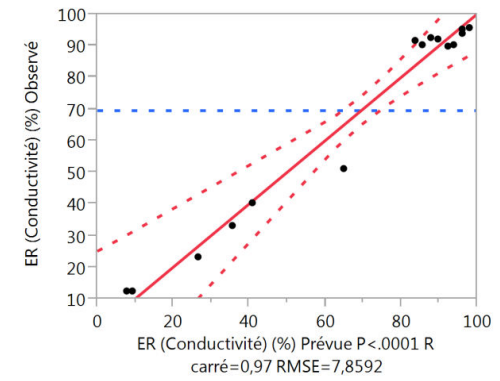
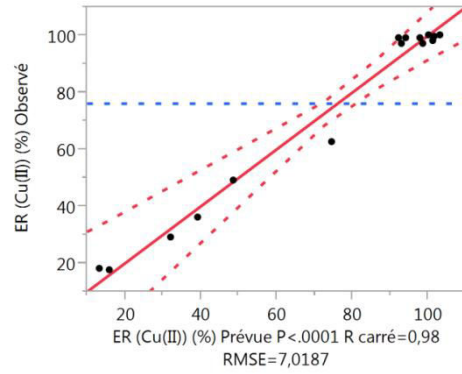
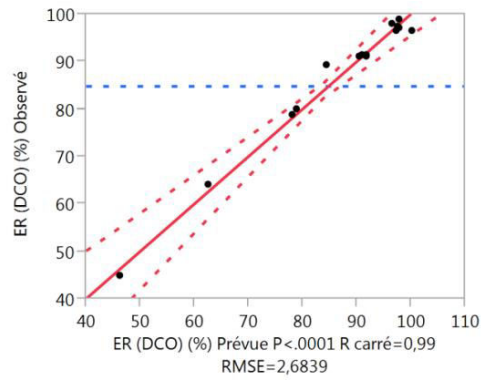
Huit cycles successifs d'adsorption /régénération (Ré-adsorption) ont été réalisés comme le montre la figure 31. Pourtant les FA-T peut être réutilisé pratiquement jusqu'aux 5 cycles avec une efficacité de régénération allant de 52% au 99% en utilisant l'éthanol-eau comme régénérant. Cette perte de performance du matériau est reconnue par de nombreux auteurs [254 ; 255]. En général, le phénomène est fréquemment expliqué par la perte de sites actifs sur la surface de l'adsorbant [254].

V.2. Régénération des FA-T après traitement d'eau de décharge d'une industrie textile

V.2.1. Détermination des conditions optimale de régénération des FA-T après traitement de finition avec Ethanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et Eau distillée

V.2.1.1. Validation du modèle

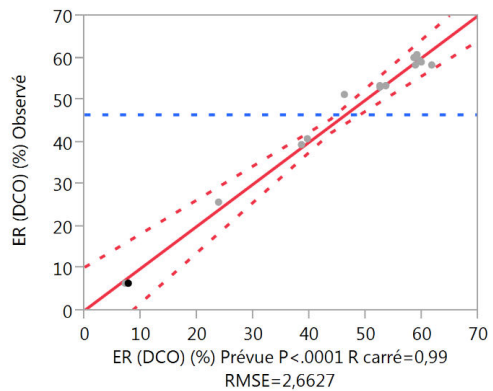
La figure 32 rassemble les valeurs de taux de rétention prédites par le plan composite centré et celles obtenues expérimentalement pour les trois réponses étudiées (DCO (MO), Cu (II) et conductivité).



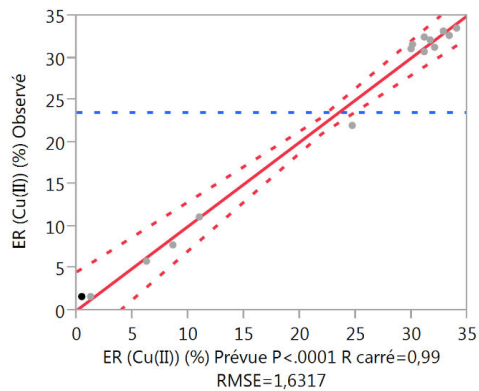
DCO/HCl

Cu (II)/HCl

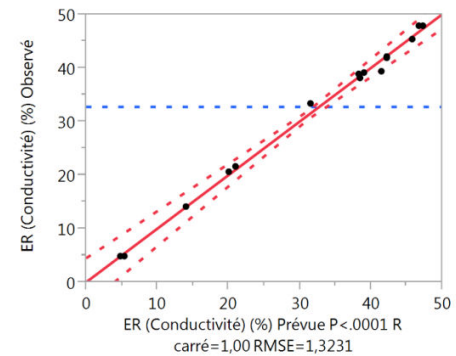
Conductivité/HCl



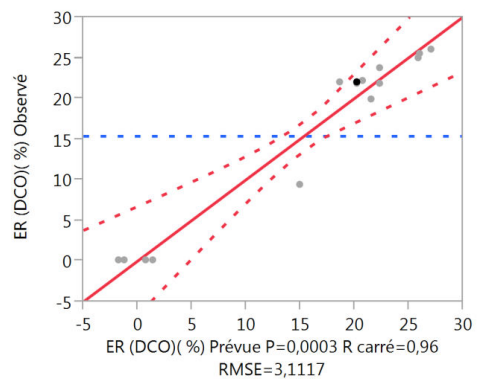
DCO/NaOH



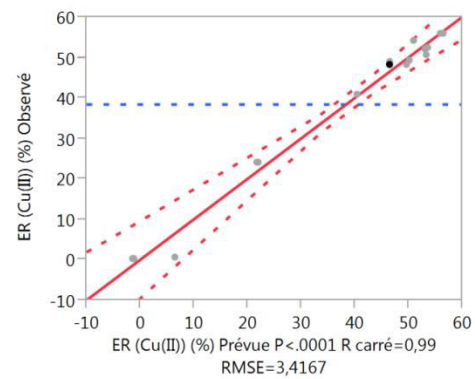
Cu (II)/NaOH



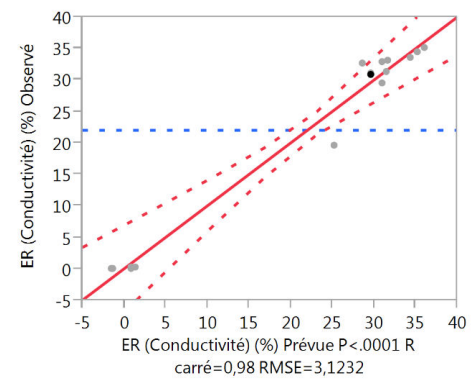
Conductivité/NaOH



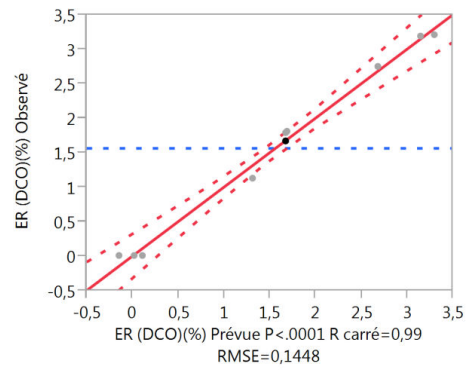
DCO/NaCl



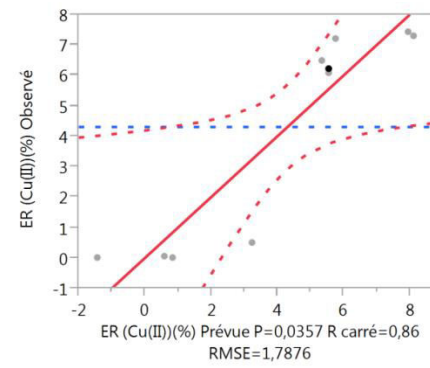
Cu (II)/NaCl



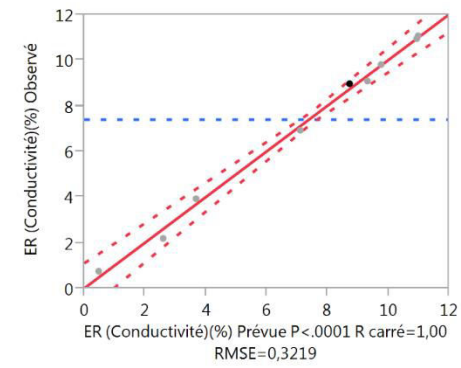
Conductivité/NaCl



DCO/ Eau distillé



Cu (II)/ Eau distillé



Conductivité/ Eau distillé

Figure 32 : Graphes des valeurs observés en fonction des valeurs prévues pour la régénération des FA-T par l'éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et l'eau distillée en termes de ré-adsorption du MO (a), Cu (b) réduction de la conductivité (c)

D'après la figure 32, les valeurs estimées de coefficient de détermination pour Ethanol- eau sont $R^2_{\text{Ethanol-eau}} = 0,99$, $R^2_{\text{Ethanol-eau}} = 0,98$ et $R^2_{\text{Ethanol-eau}} = 0,97$ respectivement pour DCO, Cu(II) et conductivité ; les valeurs estimées de coefficient de détermination pour HCl sont $R^2_{\text{HCl}} = 0,97$, $R^2_{\text{HCl}} = 1$ et $R^2_{\text{HCl}} = 0,98$ respectivement pour DCO, Cu(II) et conductivité ; les valeurs estimées de coefficient de détermination pour NaOH sont $R^2_{\text{NaOH}} = 0,99$, $R^2_{\text{NaOH}} = 0,99$ et $R^2_{\text{NaOH}} = 1$ respectivement pour DCO, Cu(II) et conductivité ; les valeurs estimées de coefficient de détermination pour NaCl sont $R^2_{\text{NaCl}} = 0,96$, $R^2_{\text{NaCl}} = 0,99$ et $R^2_{\text{NaCl}} = 0,98$ respectivement pour DCO, Cu(II) et conductivité et les valeurs estimées de coefficient de détermination pour eau distillée sont $R^2_{\text{Eau distillée}} = 0,99$, $R^2_{\text{Eau distillée}} = 0,89$ et $R^2_{\text{Eau distillée}} = 1$ respectivement pour DCO, Cu(II) et conductivité indiquent qu'il existe un bon accord entre les valeurs expérimentales et prévues de la régénération des FA-T par l'éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et l'eau distillée en terme de retraitement de la MO, du Cu (II) et de la conductivité. Ce qui montre que le modèle est relativement bien ajusté.

V.2.1.2. Equation du modèle

Les tableaux 49 et 50 présentent les estimations du modèle CC et des différents termes pour établir l'équation du model pour chaque réponse.

Tableau 49: Coefficients d'estimations de l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme ré-adsorption de MO, du Cu (II) et de conductivité

Terme		Constante	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₁	X ₂ *X ₂	X ₃ *X ₃
DCO	Ethanol- Eau	91,74	17,51	7,98	0,33	-8,21	0,09	0,19	-11,55	0,64	-0,94
Cu(II)		93,21	34,83	8,73	1,40	-5,94	-1,61	1,66	-26,24	-9,73	6,85
Conductivité		85,54	34,76	9,45	0,87	-5,28	-0,82	0,90	-23,94	-11,01	7,65
DCO	HCl	83,63	34,35	9,34	0,95	-5,52	-0,90	0,94	-23,38	-11,64	7,38
Cu(II)		70,81	26,00	5,92	0,25	-2,45	-0,097	-0,02	-19,97	-3,41	3,26
Conductivité		73,83	33,93	8,32	0,13	-4,71	0,16	0,009	-22,13	-7,66	5,07
DCO	NaOH	53,74	17,90	7,78	0,007	-8,01	0,37	-0,17	-11,82	0,420	-0,99
Cu(II)		30,00	13,55	2,72	0,46	-1,74	-0,31	0,41	-10,11	-2,56	1,60
Conductivité		38,32	15,91	5,04	0,24	-2,64	-0,07	0,1	-8,34	-1,75	0,54
DCO	NaCl	20,32	12,22	1,80	0,41	0,69	0,26	-0,15	-6,66	-3,46	1,67
Cu(II)		46,55	22,20	6,46	0,18	-5,05	0,03	0,01	-17,82	0,42	3,49
Conductivité		30,00	16,81	1,70	0,26	0,41	0,10	0,06	-11,94	-2,63	1,67

X₁ : Concentration de solvant

X₂ : Temps total de régénération

X₃ : Débit

Tableau 50 : Estimations des termes relatives à l'efficacité de la régénération des FA-T par de l'eau distillée en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité

Terme	DCO	Cu (II)	Conductivité
Constante	1,67	5,59	8,76
X ₁ (min)(10,120)	1,52	3,64	4,15
X ₂ (mL/min)(1,10)	0,19	1,05	1,10
X ₁ (min)*X ₂ (mL/min)	0,11	0,05	-0,49
X ₁ (min)*X ₁ (min)	-0,04	-1,08	-1,97
X ₂ (mL/min)*X ₂ (mL/min)	-0,16	-1,27	-0,54

X₁: Temps total de régénération

X₂: Débit

Les équations de la régénération des FA-T par éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl et de l'eau distillée en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité établie à partir des tableaux 49 et 50 sont les suivantes :

Ethanol-eau

$$ER_{MO} = 83.63 + 34.35X_1 + 9.34X_2 + 0.95X_3 - 5.52X_{12} - 0.90X_{13} + 0.94 X_{23} - 23.38X_{12} - 11.64X_{22} + 7.38 X_{32} \quad (\text{Éq 51})$$

$$ER_{Cu(II)} = 70.81 + 26.00X_1 + 5.92 X_2 + 0.25 X_3 - 2.45 X_{12} - 0.09X_{13} + 0.02 X_{23} - 19.97X_1^2 - 3.41X_2^2 - 3.26 X_3^2 \quad (\text{Éq 52})$$

$$ER_{conductivité} = 73.83 + 33.93X_1 + 8.32 X_2 + 0.13 X_3 - 4.71X_{12} + 0.16X_{13} + 0.009X_{23} - 22.13X_1^2 - 7.66X_2^2 - 5.07 X_3^2 \quad (\text{Éq 53})$$

HCl

$$ER_{MO} = 83.63 + 34.35X_1 + 9.34X_2 + 0.95X_3 - 5.52X_{12} - 0.90X_{13} + 0.94 X_{23} - 23.38X_{12} - 11.64X_{22} + 7.38 X_{32} \quad (\text{Éq 54})$$

$$ER_{Cu(II)} = 70.81 + 26.00X_1 + 5.92 X_2 + 0.25 X_3 - 2.45 X_{12} - 0.09X_{13} + 0.02 X_{23} - 19.97X_1^2 - 3.41X_2^2 - 3.26 X_3^2 \quad (\text{Éq 55})$$

$$ER_{conductivité} = 73.83 + 33.93X_1 + 8.32 X_2 + 0.13 X_3 - 4.71X_{12} + 0.16X_{13} + 0.009X_{23} - 22.13X_1^2 - 7.66X_2^2 - 5.07 X_3^2 \quad (\text{Éq 56})$$

NaOH

$$ER_{MO} = 53.74 + 17.90X_1 + 7.78X_2 + 0.007X_3 - 8.01X_1X_2 + 0.37X_1X_3 - 0.17X_2X_3 - 11.82X_1^2 + 0.42X_2^2 - 0.99X_3^2 \quad (\text{Éq 57})$$

$$ER_{Cu(II)} = 30.00 + 13.55X_1 + 2.72 X_2 + 0.46 X_3 - 1.74 X_1X_2 - 0.31 X_1X_3 + 0.41 X_2X_3 - 10.11X_1^2 - 2.56 X_2^2 - 1.060 X_3^2 \quad (\text{Éq 58})$$

$$ER_{\text{Conductivité}} = 38.32 + 15.91X_1 + 5.04X_2 + 0.24X_3 - 2.64 X_1X_2 - 0.07 X_1X_3 + 0.1 X_2X_3 - 8.34X_1^2 - 1.75 X_2^2 - 0.54 X_3^2 \quad (\text{Éq 59})$$

NaCl

$$ER_{\text{DCO}} = 20.32 + 12.22X_1 + 1.80X_2 + 0.41X_3 + 0.69X_1X_2 + 0.26X_1X_3 - 0.15X_2X_3 - 6.66X_1^2 - 3.46X_2^2 + 1.67 X_3^2 \quad (\text{Éq 60})$$

$$ER_{\text{Cu(II)}} = 46.55 + 22.20X_1 + 76.46X_2 + 0.18X_3 - 5.05 X_1X_2 + 0.03 X_1X_3 + 0.01X_2^3 - 17.82X_1^2 + 0.42 X_2^2 + 3.49 X_3^2 \quad (\text{Éq 61})$$

$$ER_{\text{Conductivité}} = 30.00 + 18.81X_1 + 1.70 X_2 + 0.26X_3 + 0.41 X_1X_2 + 0.10 X_1X_3 + 0.06 X_2X_3 - 11.94X_1^2 - 2.63 X_2^2 - 1.67 X_3^2 \quad (\text{Éq 62})$$

Eau distillé

$$ER_{\text{MO}} = 1.67 + 1.52X_1 + 0.19X_2 + 0.11X_1X_2 - 0.04X_1^2 - 0.16 X_2^2 \quad (\text{Éq 63})$$

$$ER_{\text{Cu(II)}} = 5.59 + 3.64X_1 + 1.05X_2 + 0.05 X_1X_2 - 1.08 X_1^2 - 1.27 X_2^2 \quad (\text{Éq 64})$$

$$ER_{\text{Conductivité}} = 8.76 + 4.15X_1 + 1.10X_2 - 0.49 X_1X_2 - 1.97 X_1^2 - 0.54 X_2^2 \quad (\text{Éq 65})$$

Les tableaux 51 et 52 regroupent les valeurs des différents termes des facteurs étudiés pour les différents systèmes adsorbant -adsorbats.

Tableau 51 : p-valeur des termes relatifs à l'efficacité de la régénération des FA-T par Ethanol-Eau HCl, NaOH, NaCl en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité

Terme		Constante	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₁	X ₂ *X ₂	X ₃ *X ₃
DCO	Ethanol - Eau	<,0001*	<,0001*	<,0001*	0,7073	<,0001*	0,9241	0,8440	0,0002*	0,7087	0,5837
Cu(II)		<,0001*	<,0001*	0,0056*	0,5491	0,0479*	0,5381	0,5241	0,0005*	0,0575	0,1540
Conductivité		<,0001*	<,0001*	0,0067*	0,7366	0,0991	0,7761	0,7545	0,0016*	0,0555	0,1550
DCO	HCl	<,0001*	<,0001*	0,0070*	0,7120	0,0861	0,7539	0,7434	0,0018*	0,0452*	0,1667
Cu(II)		<,0001*	<,0001*	<,0001*	0,7470	0,0224*	0,9108	0,9817	<,0001*	0,0511	0,0591
Conductivité		<,0001*	<,0001*	0,0044*	0,9511	0,0746	0,9466	0,9970	0,0007*	0,0898	0,2339
DCO	NaOH	<,0001*	<,0001*	<,0001*	0,9936	<,0001*	0,7079	0,8618	0,0002*	0,8034	0,5603
Cu(II)		<,0001*	<,0001*	0,0011*	0,3984	0,0196*	0,6034	0,4990	<,0001*	0,0369*	0,1522
Conductivité		<,0001*	<,0001*	<,0001*	0,5781	0,0008*	0,8792	0,8308	<,0001*	0,0672	0,5288
DCO	NaCl	<,0001*	<,0001*	0,1094	0,6887	0,5511	0,8191	0,8928	0,0099*	0,1116	0,4075
Cu(II)		<,0001*	<,0001*	0,0006*	0,8752	0,0042*	0,9817	0,9912	<,0001*	0,8465	0,1385
Conductivité		<,0001*	<,0001*	0,1285	0,7977	0,7230	0,9286	0,9582	0,0004*	0,2108	0,4114

X₁ : Concentration de solvant

X₂ : Temps total de régénération

X₃ : Débit

Tableau 52 : p-valeur des termes relatifs à l'efficacité de la régénération des FA-T par de l'eau distillée en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité

Terme	DCO	Cu (II)	Conductivité
Constante	<,0001*	0,0017*	<,0001*
X ₁ (min)(10,120)	<,0001*	0,0041*	<,0001*
X ₂ (mL/min)(1,10)	0,0229*	0,2097	0,0004*
X ₁ (min)*X ₂ (mL/min)	0,1730	0,9554	0,0281*
X ₁ (min)*X ₁ (min)	0,6746	0,3790	0,0002*
X ₂ (mL/min)*X ₂ (mL/min)	0,1285	0,3100	0,0432*

X₁: Temps total de régénération

X₂: Débit

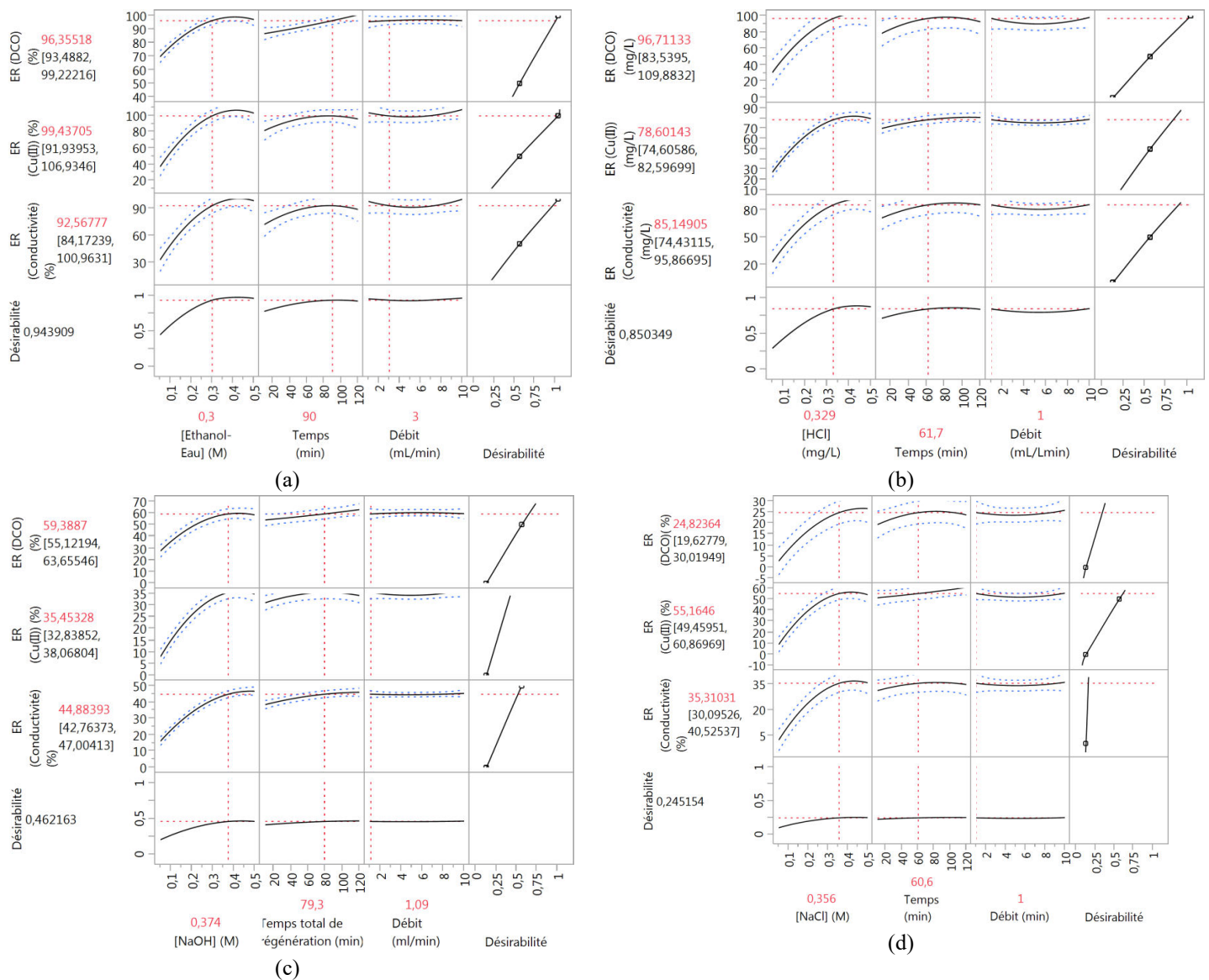
Sachant que les facteurs les plus influents sur l'efficacité de régénération sont ceux dont les termes ont une p-valeur <0,05 et d'après le tableau 51 nous notons que la concentration de l'éthanol-eau, le temps total de régénération, l'interaction entre la concentration de l'éthanol-eau et le temps total de régénération, l'interaction double de l'éthanol-eau ont plus d'effet sur la régénération des FA-T par éthanol-eau en termes d'adsorption de MO, du Cu (II). Par contre les termes les plus influent sur la régénération des FA-T par l'éthanol-eau en terme de retraitement de conductivité sont la concentration de l'éthanol-eau, le temps total de la régénération et l'interaction double de l'éthanol-eau. Aussi, les effets de [HCl], Temps total de régénération et l'interaction entre [HCl] et débit ont un effet significatif sur l'efficacité de la régénération des FA-T en termes de réduction de la conductivité. Cependant nous avons aussi l'effet de l'interaction double de Temps total de régénération pour de la régénération des FA-T par HCl en terme retraitement de DCO et l'effet de l'interaction entre [HCl] et le temps total de régénération pour de la régénération des FA-T par HCl en termes d'adsorption du Cu (II). Concernant la régénération par NaOH, nous avons quatre effets qui sont statistiquement significatifs dans de la régénération des FA-T par NaOH en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité et qui sont : [NaOH], le temps total de régénération, l'interaction entre [NaOH], le temps total de régénération et l'interaction double [NaOH]. Nous avons aussi la concentration de NaCl, et l'interaction double de la concentration de NaCl pour la régénération des FA-T par NaCl en terme retraitement de MO et conductivité, La concentration de NaCl, temps total de régénération, l'interaction entre [NaCl] et temps total de régénération et l'interaction double de [NaCl] pour la régénération des FA-T par NaCl en terme retraitement du Cu (II).

D'après le tableau 52 nous avons constaté que les effets de tous les facteurs ainsi que leur interaction sont significatifs pour la régénération des FA-T par de l'eau distillée en terme

retraitement de conductivité ; tandis que l'effet de temps total de la régénération et débit sont significatifs pour la régénération en terme retraitement de DCO, par contre seulement l'effet de temps total de régénération est significatif pour la régénération des FA-T en terme retraitement de Cu (II).

V.1.1.3. Profileur de prévision

La figure 33 rassemble les profileurs de prévision des conditions optimale de concentration de régénérant (éthanol-eau, HCl, NaOH, NaCl), du temps et de débit de la purge du solvant pour avoir une meilleure régénération possible des FA-T, capable de ré-adsorber les molécules du MO et les ions Cu (II) ainsi que diminuer la valeur de la conductivité avec grande efficacité.



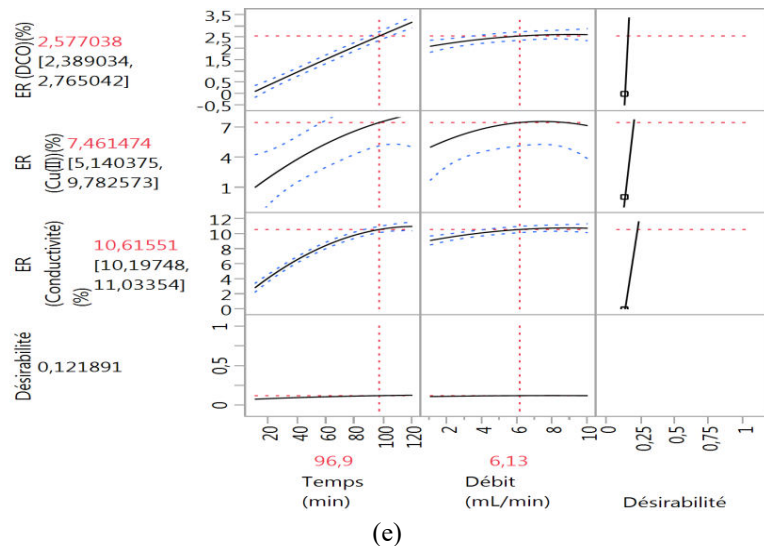


Figure 33 : profileur de la régénération des FA-T par éthanol-Eau, HCl, NaOH, NaCl et eau distillée dans les différents systèmes étudiés

D'après la figure 33 (a) on remarque que le taux de la régénération augmente, lorsque la concentration d'éthanol-eau et le temps total de régénération augmentent. De plus, le taux de rétention est presque stable en fonction de la variation du débit. Les conditions optimales, sont : 0.3 M pour la [éthanol-eau], 90 min pour temps totale de la régénération et 3 mL/min de débit avec une désirabilité proche à 1.

D'après la figure 33 (b) nous avons remarqué la même allure de variation observé pour éthanol-eau avec des conditions optimales de la régénération plus au moins différents : [HCl]= 0.329 M, temps=61.7 min, débit= 1mL/min. Avec une valeur de désirabilité proche de 1 correspond aux valeurs maximales du rendement allant jusqu'au 96.7% ; 78 ,60 et 85,15% respectivement pour DCO, Cu (II) et Conductivité.

Nous avons remarqué aussi d'après la figure 33 (c) qu'elle y a une augmentation du rendement de la régénération des FA-T en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité en utilisant NaOH qui s'observe on augmente de la concentration de NaOH et temps. En revanche l'augmentation du débit n'améliore pas le rendement de la régénération de FA-T par NaOH en terme retraitement de MO, du Cu (II) et de conductivité. Les conditions optimales de la régénération sont [NaOH]= 0.374 M ; Temps totale de régénération de 79.3 min et un débit de 1.09 mL/min. La maximum efficacité observée dans ces conditions est 59.39% pour retraitement de DCO, 34.45% pour Cu (II) et 44.88% pour conductivité.

Pour NaCl, nous constatons qu'une élimination maximale de 24, 55, et 35% pour le DCO, Cu (II) et la conductivité respectivement est obtenues en ajoutant 0.356 M de [NaCl], au bout de la 60 min avec un débit de 1mL/min.

Pour l'eau distillée nous remarquons que le rendement de régénération reste faible même avec l'augmentation du débit et le temps.

V.2.2. Cycle de régénération

Pour établir l'éluant le plus efficace une comparaison entre le nombre de cycle de la régénération des FA-T par chaque éluant ont été réalisé (figure 34).

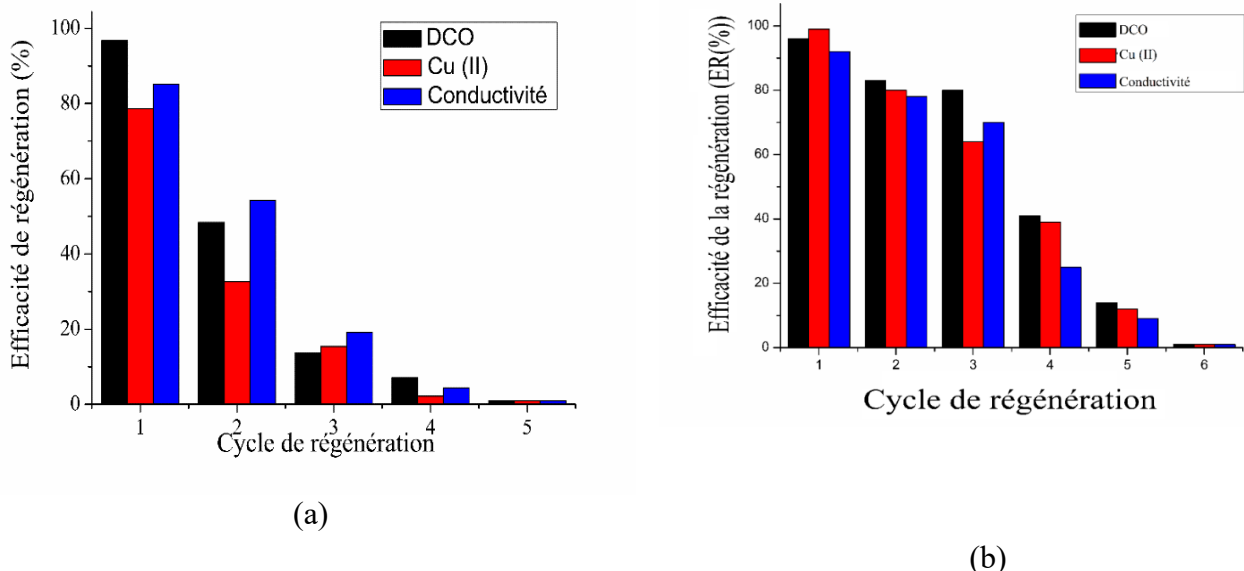


Figure 34: Cycles de régénération des FA-T avec HCl (a) et Ethanol-eau pour le retraitement de la DCO, du Cu(II) et de la conductivité

D'après la figure ci-dessus nous remarquons que le nombre de cycle de régénération efficace en utilisant HCl est moins on comparaison avec l'éthanol-eau dont la régénération reste efficace jusqu'au troisième cycle avec des valeurs allant de 99 à 56% pour les différents polluants étudiés.

VI. Conclusion

Sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre, l'étude paramétrique nous a permis de déterminer les conditions optimales ainsi que les effets de certains facteurs sur le traitement d'une eau textile synthétique (BM, sels) et réel (MO, cuivre(II) et conductivité) par les feuilles d'artichaut traitées.

Pour le traitement du rejet textile synthétique, l'étude est réalisée en faisant varier le pH, la concentration initiale en bleu de méthylène, concentration initiale en sels et la masse de l'adsorbant. Les conditions optimales retenues à la température ambiante sont un pH basique de 10 pour le traitement du BM en solution synthétiques en absence et en présence des sels. Pour La concentration en colorants et la masse des FA-T étant respectivement de 100 mg/L et 125 mg pour

le système BM seul. Et dans le cas des systèmes BM, NaCl ; BM, CaCl₂; BM, FeCl₃ les conditions optimales en concentration des sels et en masse des FA-T sont respectivement de 466 mg/L et 125 mg. Pour le traitement du rejet textile réel, la dose des FA-T et le temps optimaux de traitement sont respectivement de 2.835g/L et 102 min.

Les résultats de l'étude cinétique montrent que le taux d'adsorption du BM était très rapide et important en présence du mélange de sels suivi de FeCl₃, BM seul, CaCl₂ et NaCl₂. Ces résultats sont dus à la force ionique importante générés en présence des électrolytes monovalents, divalents et trivalents et qui contribuent à l'amélioration l'élimination du BM basée sur les interactions électrostatiques. Nous avons obtenu également que la quantité de la matière organique adsorbée est supérieure à celle du Cu (II). Cette différence remarquable est due à la charge importante de pollution initiale de MO (650 mg. L⁻¹) par rapport à la concentration initiale de Cu (II) qui est 3,26 mg. L⁻¹. Aussi cet écart est dû au volume des molécules adsorbées ou / et leur affinité pour les FA-T.

En comparant les valeurs de la quantité adsorbée de MO et Cu (II) en statique (calculée par le modèle du pseudo deuxième ordre et en dynamique (calculé par le modèle de Thomas q_e, (cal) nous remarquons qu'ils sont presque égaux. Pourtant pour le traitement du rejet synthétique nous avons obtenu une quantité du BM adsorbée en système dynamique 5 fois plus importante que celle obtenue en système statique et cela est en raison du transfert de masse et de la force motrice du fait que dans le système discontinu, le taux d'adsorption diminue, car la concentration des polluants diminue dans le milieu, tandis que dans un lit fixe, la concentration initiale est toujours la même. Aussi, l'analyse des différents paramètres thermodynamique montre que l'adsorption dans tous les systèmes étudiés, est spontanée et se fait avec ordre à l'interface solide-solution.

Les résultats de la comparaison de la capacité des FA-T avec les matériaux de référence tels que le dioxyde de manganèse et le charbon actif commercial montre que les FA-T peuvent être appliqués dans le traitement des eaux chargées avec juste 13% de différence on les compare avec le MnO₂. Aussi, dans le cas du charbon actif commercial nous avons obtenu que les deux adsorbants (les FA-T et le CAC) aient conduit à une eau inférieure aux limites de rejet marocaines. Ce qui montre que FA-T peuvent être utilisés comme alternative à faible coût du CAC pour le traitement de finition des eaux usées textiles.

Enfin les résultats de l'étude de régénération ont montré que les FA-T peuvent être réutilisés pratiquement jusqu'aux 5 cycles avec une efficacité de régénération allant de 99% au 52% en utilisant l'éthanol-eau comme régénérant dans le cas de la solution textile synthétique. Et jusqu'au 3 cycle pour l'eau textile réel avec une efficacité allant de 99 à 56% pour les différents polluants

étudiés (MO et Cu(II)). La différence observée entre le nombre de cycle dans le milieu synthétique et réel est relative à la charge polluante initiale des deux milieux. Aussi la chute de performance observée entre les cycles est causée par la destruction des sites active lors de la régénération chimique et qui provoque une perte de performance du matériau.

Conclusion générale

La pollution des eaux par l'activité industrielle textile engendre des impacts environnementaux et sanitaires dangereux. Les principaux polluants sont les colorants, les sels et la pollution organiques. La charge élevée, ainsi que la complexité des effluents, font que la capacité d'assimilation de l'eau est inefficace dans la plupart des cas. D'où la nécessité de trouver des traitements efficaces et accessibles.

Dans cette étude, nous avons testé l'efficacité des feuilles d'artichaut traitées (FA-T) à éliminer les polluants existant dans les effluents textiles synthétiques (BM en présence de sels) et réels (issue de la décharge d'une STEP d'une industrie textile située à la ville de Mohammedia). Les performances de ce matériau ont été comparées avec des matériaux de référence tels que le charbon actif et le dioxyde de manganèse. Avant d'être appliquées dans la dépollution des eaux usées, les feuilles d'artichaut brutes ont subi un traitement chimique de mercerisation et blanchiment afin d'améliorer leur capacité d'adsorption. Après le traitement chimique, les FA-T ont été analysés qualitativement et quantitativement afin de déterminer les nouvelles propriétés de surface.

Pour comprendre le processus d'adsorption on a étudié l'élimination des différents polluants pour les milieux précédemment cités. D'où la nécessité du contrôle et de la détermination des valeurs optimales des paramètres qui influent l'efficacité du traitement. L'étude classique de la détermination des bonnes conditions du traitement est efficace mais elle nécessite plus de temps et des produits réactifs qui augmentent le coût investi dans l'étude et la conception du traitement. Dans notre cas, nous avons appliqué la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR) : le plan composite centré (CC) basée sur une approche statistique pour optimiser l'efficacité des FA-T pour éliminer les différents polluants des eaux usées textiles étudiés. Des études paramétriques de l'adsorption du BM avec et sans sels, l'adsorption des matières organiques (MO), l'adsorption des ions cuivre Cu (II) et la réduction de la conductivité pour les eaux usées textiles réelles, ont été réalisées.

Les résultats obtenus ont montré que l'élimination du BM en mono-système, est principalement liée au pH et à la dose des FA-T. Aussi, l'efficacité pour l'adsorption du BM en présence de sels, est particulièrement liée au pH de la solution et à la concentration initiale en sels. En plus même la nature des sels influence la capacité d'adsorption du BM. La méthodologie de surface de réponse (MSR) a montré que le temps et les masses optimales des FA-T pour le traitement en BM en mono-système sont de 100 mg / L pour [BM] et 125 mg pour la masse des FA-T avec un pH de 10,31. Et pour le traitement du BM en présence de sels les conditions optimales d'adsorption sont 466 mg / L pour la concentration en sel et 125 mg pour la masse FA-T avec un pH de 10. Pour l'effluent textile réel les

conditions optimales de trainement sont 102 min et 2,832 g.L⁻¹ respectivement pour le temps de contact et la dose des FA-T.

Pour l'élimination du BM en présence de NaCl par le dioxyde de manganèse, les conditions optimales ont été prédites à partir du modèle mathématique établi pour le système BM, NaCl/MnO₂. Les résultats ont montré que le meilleur taux de rétention d'élimination du BM avec MnO₂ (70,5%) est observé avec une dose de dioxyde de manganèse égale à 6 mg / L et pendant un temps de contact de 180 min avec une charge initiale de 1,5 g / L du colorant et 20 g / L pour NaCl. Dans les mêmes conditions, nous obtenons 57% d'élimination du BM par FA-T, ce qui prouve l'efficacité des FA-T à traiter les eaux usées fortement chargées.

Pour le traitement de rejet les FA-T ont montrées leur capacité d'élimination d'un mélange de polluants (Matière organique et Cu (II)) en produisant une eau de décharge respectant les normes marocaines, équivalente plus au moins à l'utilisation du charbon actif commerciale.

Les données cinétiques ont été analysées à l'aide de différents modèles des régimes statiques et dynamiques. L'étude cinétique a montré que les quantités adsorbées du BM en régime dynamique sont plus importantes que celles obtenues dans les régimes statiques pour les différents systèmes étudiés (BM; Sels) Statique: ($Q_{BM} = 39.06 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, NaCl} = 36.10 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, CaCl_2} = 36.11 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, FeCl_3} = 36.09 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, Mélange de sels} = 40.98 \text{ mg. g}^{-1}$) et dynamique ($Q_{BM} = 87.93 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, NaCl} = 62.09 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, CaCl_2} = 72.97 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, FeCl_3} = 110.98 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{BM, Mélange de sels} = 119.41 \text{ mg. g}^{-1}$ est calculés respectivement à partir du modèle pseudo deuxième ordre et le modèle Thomas.

Pourtant les résultats de l'étude cinétique du rejet textile réel a montré des valeurs presque similaires de quantité adsorbé de MO et du Cu (II) dans le régime discontinu ($Q_{MO} = 73.58 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{Cu(II)} = 1.139 \text{ mg. g}^{-1}$) et continu ($Q_{MO} = 73.32 \text{ mg. g}^{-1}$ $Q_{Cu(II)} = 1.020 \text{ mg. g}^{-1}$).

En analysant les données d'isotherme d'adsorption, nous avons constaté que l'adsorption du BM dans tous les systèmes étudiés est mieux adaptée au modèle de Langmuir. De plus, les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que l'interaction est thermodynamiquement favorable, le mécanisme de l'adsorption est exothermique et de nature physique.

Les tests de régénération des FA-T ont prouvé sa rentabilité après traitement avec une solution d'éthanol-eau. Les FA-T ont été régénéré pour cinq cycles avec efficacité allant jusqu'à 99,95% en termes de ré-adsorption BM dans les systèmes étudiés. Et pour trois cycles respectivement avec une efficacité de régénération allant jusqu'à 92%, 96% et 99% en terme le retraitement DCO, Cu (II) et conductivité.

Comme perspective nous allons travailler à l'échelle semi industrielle en réalisant un filtre prototype pour le traitement des eaux de la STEP. Afin de pouvoir déterminer les différents paramètres de fonctionnement du filtre à base des FA-T ainsi que l'estimation du son coût de commercialisation. Dans le cadre de l'économie circulaire, nous allons aussi étudier la réutilisation de l'eau traitée au niveau industriel pour irrigation des terrains de golfs et comme source d'eau de process.

Références bibliographiques

- [1] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, A. Albourine, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (2015) 1049–1059.
- [2] F. Jiang, D. Dinh, Y. Hsieh, Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels, *Carbohydrate Polymers*, 173 (2017) 286–294.
- [3] M.H Ehrampoush, G.H.R. Moussavi, M.T. Ghaneian, S. Rahimi, M. Ahmadian, Removal of Methylene Blue (MB) Dye from Textile Synthetic Wastewater Using TiO₂/UV-C Photocatalytic Process, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2010) 4279-4285.
- [4] X.Z. Yu, Y.X. Feng, D.M. Yue, Phytotoxicity of methylene blue to rice seedlings, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1 (2015) 199-204.
- [5] R. Cavet, *Le sol - Propriétés et Fonction*, Tome 1, Edition France Agricole, Paris, (2003) 105-128.
- [6] S. Afroze, T.K. Sen, M. Ang, and H. Nishioka, Adsorption of Methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 5858–5878.
- [7] M.Yusuf, M.S habbir, and F. Mohammad, Natural colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects, *Natural Products and Bioprospecting*, 7 (2017) 123-145.
- [8] P.S. Vankar, and D. Shukla, *New Trends in natural dyes for textiles*, Elsevier Science, (2019)
- [9] D.A Yaseen, and M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *International journal of environmental science and technology*, 16 (2) (2019) 1193-1226.
- [10] V. Lattanzio, P.A. Kroon, V. Linsalata, and A. Cardinali, Globe artichoke : A functional food and source of nutraceutical ingredients, *Journal of Functional Foods*, 1 (2009) 131–144.
- [11] L. Yaxin, Z. Xian, Y. Ruiguang, L. Guiying, H. Changwei, Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue, *Water Science and Technology*, 73 (2015) 1122-1128. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.450>.
- [12] P. Bajpai, *Environmental Impact*, in: P. Bajpai (Eds.), *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, E-Publishing Inc., Amsterdam, (2018) 325-348.

- [13] A. Cassano, A. Basile, Membranes for industrial microfiltration and ultrafiltration, in: A. Basile, S. Pereira Nunes (Eds.), *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, E-Publishing Inc., Cambridge, (2011) 647-679.
- [14] R.S. Dhodapkar, K. N. Gandhi, Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: chemicals of emerging concern?, in: M.N.V. Prasad, M. Vithanage, A. Kapley (Eds.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, E-Publishing Inc., Oxford, (2019) 63-85.
- [15] M.J Ahmed, and S.K. Theydan, Adsorptive removal of p-nitrophenol on microporous activated carbon by FeCl₃ activation: equilibrium and kinetics studies, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2014) 522–531. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.920731>.
- [16] W. Lemlikchi, N. Drouiche, N. Belaicha, N. Oubagha, B. Baaziz, M.O. Mecherri, Kinetic Study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (2015) 233-237. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.023>.
- [17] M. Hadri, Z. Chaouki, K. Draoui, M. Nawdali, A. Barhoun, H. Valdes, N. Drouiche, H. Zaitan, Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost Moroccan diatomite: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studie, *Desalination and Water Treatment*, 75 (2017) 213-224. <https://doi.org/10.22146/ijc.31536>.
- [18] A. Merakchi, S. Bettayeb, N. Drouiche, L. Adour, H. Lounici, Crosslinking and modification of sodium alginate biopolymer for dye removal in aqueous solution, *Polymer Bulletin*, 76 (2019) 3535-3554. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2557-x>.
- [19] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [20] E. Guibal, Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review, *Separation and Purification*, 38 (2004) 43–74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>.
- [21] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior, *The Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.055>.
- [22] R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, Liquid-Phase Adsorption of Dyes and Phenols Using Pinewood-Based Activated Carbons, *Carbon*. 41 (2003) 487–495. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00367-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00367-6).
- [23] N. Bleiman, and Y.G. Mishael, Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: batch and columns tests, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010), 590–595. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.065>.
- [24] R. Hazzaa, M. Hussein, Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones, *Environmental Technology & Innovation*, 4 (2015) 36–51. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.002>.

- [25] J. Leon Warshaw, L'industrie textile : Histoire et santé. Encyclopédie de sécurité et santé au travail, 3^e édition française,3(89) (2000) 2-4.
- [26] F. Uddin, Introductory chapter: textile manufacturing processes, Intech Open, Dadabhoj Institute of Higher Education, Karachi, Pakistan, (2019)1-12.
- [27] D. Weidmann, Aide-mémoire textiles techniques, Edition Dunod, (2010) 17-34.
- [28] R. Hajj, Procédés de modification des fibres naturelles, thèse de doctorat, IMT – Mines Alès, France, (2018) 36-73.
- [29] R. Shamey, Coloration, textile, encyclopedia of color science and technology, Springer, (2013) 1-15. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_156-4
- [30] <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo087.htm>
- [31] T.R. Wallace, Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds. Thèse Master, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique, State University, Virginia, (2001) 1-7.
- [32] M. ERNEZ, Rôle de la dynamique de l'innovation dans l'optimisation de la relation de sous-traitance: Cas de l'industrie textile-habillement tunisienne, thèse de doctorat, Gestion et management. Université Paris-Est, France, (2011) 19-39.
- [33] Ministère de L'industrie de L'investissement, du Commerce et de l'Economie Numerique Maroc, <http://www.mcinet.gov.ma/fr/content/textile>, (2020).
- [34] Freedonia, World dyes and organic pigments, Freedonia Group, (2015) 46-95.
- [35] Dyes, Chemical economics handbook, IHS, (2014) 60-76.
- [36] Markets and Markets, <https://meet.google.com/linkredirect?authuser=0&dest=https%3A%2F%2Fwww.marketsandmarkets.com%2FrequestsampleNew.asp%3Fid%3D875>, (2020).
- [37] H. Faruque, Global trends in the garment sector and opportunities for Bangladesh, BGMEA, (2016).
- [38] C. Zaharia and D. Suteu, Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical overview, Gheorge Asachi Technical University of Iasi, Romania, (2012) 56-82.
- [39] R.S.R.M. Maya, N.M. Nanyan, A.R. NurFaeza, N.M.A. Ibrahim Kutty, and A.H.M. Kassim, Colour removal of reactive dye from textile industrial wastewater using different type of coagulants, Asian Journal of Applied Sciences, 02(05) (2014) 650-657.
- [40] R. Saratale, G. Saratale, J.S. Chang, and S. Govindwar, Bacterial decolourization and degradation of azo dyes – A review, Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42 (2011) 138-157. 10.1016/j.jtice.2010.06.006.

- [41] F. M. D. Chequer, D. Dorta, and D. Oliveira, Azo dyes and their metabolites: does the discharge of azo dyes into water bodies represent human and ecological risks, Chapter 2, *Advances in Treating Textile Effluent*, Intechopen, (2011) 28-48.
- [42] Bangladesh PaCT (Partnership for Cleaner Textiles), Feasibility Study for Setting Up CETP in the Konabari Cluster, TWIC Report, 2016.
- [43] R. Perrin, and J.P. Scharef, *Chimie industrielle*, Tome 2, Edition Masson, Paris, (1995)420-439.
- [44] A.E. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, and V.R. Vasudevan, Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review, *Chemical Engineering Process Technology*, 5 (2014) 1-18.
- [45] A. Puntener and C. Page, European Ban on Certain Azo Dyes, TFL Leather Technology Ltd, *Quality & Environment*, (2004), 1-4. www.tfl.com.
- [46] D. Datta, Environmental Health and Economic Impact of Azo Dyes”, Parliamentary Office of Science and Technology, (2019) 1-4.
- [47] Greenpeace International, *Dirty Laundry: Unravelling the corporate connections to toxic water pollution in China*, Amsterdam the Netherlands, (2011) 1-116.
- [48] J.B.Islam, M. Sarkar, A.L. Rahman, and K.S. Ahmed, Quantitative assessment of toxicity in the Shitalakkhya River, Bangladesh. *Egypt, J. Aquat. Res*, 41 (2015) 25–30.
- [49] M.S. Sultana, M.S. Islam, R. Saha, and M. Al-Mansur, Impact of the effluents of textile dyeing industries on the surface water quality inside DND embankment, Narayanganj. Bangladesh, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 44 (2009) 65–80.
- [50] P. Strazzullo, L. D’elia, N.B. Kandala, and F.P. Cappuccio, Salt intake, stroke, and cardiovascular disease: meta-analysis of prospective studies, *British Medical Journal*, 339 (2009) b4567.
- [51] T. Sagris, and J. Abbott, An analysis of industrial water use in Bangladesh with a focus on the textile and leather industries, USA, (2015) 1-57.
- [52] A. Anas, Textile plants are Dhaka’s water problem and also its solution, *Eco-business*, (2015) <http://citiscopes.org/story/2015/textile-plants-are-dhaka-s-water-problem-and-also-its-solution>, (Accessed 16 July 2017).
- [53] R.C Sah, Groundwater depletion and its impact on environment in Kathmandu valley, *Pro Public*, (2001)1-16.
- [54] A. Kar, S.E. Keane, and L. Greer, Best practices for textile mills to save money and reduce, *Pollution Bangladesh*, (2012).
- [55] A.S. Qureshi, P.G. Mccornick, A. Sarwar, and B.R. Sharma, Challenges and prospects of sustainable groundwater management in the Indus Basin, Pakistan, *Water Resources Management*, 24, (2010)1551–1569.

- [56] T. Panswad, C. Polprasert, and K. Yamamoto, Water Pollution Control in Asia: In: Proceedings of the Second IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control Held in Bangkok, Thailand, Elsevier, (2016).
- [57] P.K. Weber-Scannell, and L.K. Duffy, Effects of total dissolved solids on aquatic organism: a review of literature and recommendation for salmonid species, *American Journal of Environmental Sciences*, 3 (1) (2007) 1-6.
- [58] O. Akpor, and B. Muchie, Environmental and public health implications of wastewater quality, *African Journal of Biotechnology*. 10 (2011) 2379–2387.
- [59] P.A. Chambers, and T. Mill, dissolved oxygen conditions and fish requirements in the Athabasca, peace and slave rivers: Assessment of present conditions and future trends, *Northern River Basins Study*, (1996) 1-80.
- [60] S. Dey, and A. Islam, A review on textile wastewater characterization in Bangladesh. *Resource Environmental*, 5 (2015)15–44.
- [61] L. Hossain, S. K. Sarker, and M.S. Khan, Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh, *Journal of Environmental Development*, 26 (2018) 23–33.
- [62] G. Krinner, Impact of lakes and wetlands on boreal climate, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, (2003)108.
- [63] J.J. Cole, Y.T. Prairie, N.F. Caraco, W.H. McDowell, L.J. Tranvik, R.G. Striegl, C.M. Duarte, P. Kortelainen, J.A. Downing, and J.J. Middelburg, Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget, *Ecosystems* 10, (2007)172–185.
- [64] Ministre de l'Energie, des Mines et de l'Environnement, Préservation de la qualité des ressources en eau et lutte contre la pollution, Valeurs limites de rejets à respecter par les déversements (Normes de pollution), (2014), <https://meet.google.com/linkredirect?authuser=0&dest=https%3A%2F%2Fwww.environnement.gov.ma%2Ffr%2Ffois-et-reglementations%2Fnormes>. (Accessed 25 october 2019)
- [65] C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu, and F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269 (2006) 15-34.
- [66] A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar, and M. Rafatullah, Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5 (39) (2015) 30801–30818.
- [67] B. Ramesh Babu, A.K. Parande, S. Raghu, and T. Prem Kumar, Textile technology cotton textile processing: waste generation and effluent treatment, *Journal of Cotton Science*, 11 (2007) 141-143.
- [68] Z. Kangmei, L. Zhengshan, and W. Wenwen, Industrial production and pollution control, *Chemical Industry Press*, 4 (2005) 101-104.

- [69] K. Ranganathan, and D.C. Karunagaran, Sharma, Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis—Case studies. *Resources, Conservation and Recycling*, 50 (2007) 306–318.
- [70] H. L. Sheng, and L.C. Ming, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, 31 (1997) 868-876
- [71] W.Zongping, X. Miaomiao, H. Kai and L. Zizheng, Textile dyeing wastewater treatment, huazhong university of science and technology china advances in treating textile effluent ISBN 978-953-307-704-8, Hard cover, (2011) 154.
- [72] E. Farouk Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, these de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [73] L. El fakir, Adsorption de colorants de textiles et d'un métal lourd (Cu) sur des matériaux naturels et synthétiques : modélisation et études cinétique et thermodynamique, rapport de thèse de doctorat, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat, 2017.
- [74] G.Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stenset, *Wastewater Eng, Treatment and Reuse*. 4th Edition ed. Mc Graw-Hill Edition, New York, NY, USA, (2003).
- [75] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42, (2004) 83–94.
- [76] C.L. Mantell, *Adsorption*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc (1951).
- [77] R. L. Virta, Clay and shale, U.S. Geological Survey, (2005), <https://meet.google.com/linkredirect?authuser=0&dest=https%3A%2F%2Fs3-us-west-2.amazonaws.com%2Fprd-wret%2Fassets%2Fpalladium%2Fproduction%2Fmineralpubs%2Fclays%2Fclaysmyb05.pdf>. (accessed Mach 26, 2020).
- [78] G. McKay, M.S. Otterburn, and J.A. Aga, Fullers earth and fired clay as adsorbents for dye stuffs equilibrium and rate studies, *Water Air Soil Pollution*, 24 (1985) 307.
- [79] F. Cadena, R. Rizvi, and R.W. Peters, Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite, in hazardous and industrial wastes. Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, Philadelphia, Pa., USA, (1990).
- [80] M.M. Allingham, J.M. Cullen, C.H. Giles, S.K. Jain, and J.S. Woods, Adsorption at inorganic surfaces II: Adsorption of dyes and related compounds by silica. *Journal of Applied Chemistry*, 8 (1958) 108.
- [81] W.K. Backhaus, E. Klumpp, H.-D. Narres, and M.J. Schwuger, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 6 (2001) 242.
- [82] R.C. Bansal, J.-B. Donet, and S. Fritz, *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, (1988).
- [83] J.W. Hassler, *Activated carbon*. New York: Chemical publishing company, Inc (1963).

- [84] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A.M. Mourao, and R.P. Lima, Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorption Science & Technology*, 21 (2003) 669.
- [85] N.H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, and T.H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon*, 44 (2006) 569.
- [86] M.A. Lillo-Rodenas, J.P. Marco-Lozar, and D. Cazorla-Amoros, Linares-Solano, Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *The Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80 (2007) 166.
- [87] P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott, and R.A. Roberts, Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and Surfaces*, 58 (1991) 385.
- [88] W.J. Weber, C.B. Hopkins, and R. Bloom, Physicochemical treatment of wastewater, *Journal Water Pollution Control Federation*, 42 (1970) 83.
- [89] P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott, and J.M.V. Nabais, Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon*, 36 (1998) 11.
- [90] P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott, J.M.V. Nabais, and J.P.P. Ramalho, Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous zinc species by activated carbons. *Carbon*, 35 (1997) 403.
- [91] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, and K. Groenevelt, Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber, *American Water Works Association*, 84 (1992) 91.
- [92] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, and J.A. Gonzalez, Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems, *Separation Science and Technology*, 35 (2000) 1039.
- [93] A. Macias-Garcia, C. Valenzuela-Calahorra, V. Gomez-Serrano, and A. Espinosa Mansilla, Adsorption of Pb^{2+} by heat-treated acid sulfurized activated carbon. *Carbon*, 31 (1993) 1249.
- [94] F. Caturla, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, and R. Torregrosa, Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124 (1988) 528.
- [95] J.S. Zogorski, S.D. Faust, and J.H. Haas, The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 55 (1976) 329.
- [96] J.T. Paprowicz, Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environmental Technology*, 11 (1990) 71.
- [97] P.J.M. Carrott, P.A.M. Mourao, M.M.L. Ribeiro Carrott, and E.M. Goncalves, Separating surface and solvent effects and the notion of critical adsorption energy in the adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Langmuir*, 21, (2005) 11863.

- [98] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, and M.M.L. Ribeiro Carrott, Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, 44 (2006) 2422.
- [99] F.A. DiGiano, and A.S. Natter, Disperse dye-carrier interactions on activated carbon, *Journal Water Pollution Control Federation*, 49 (1977) 235.
- [100] G.M. Walker, and L.R. Weatherley, Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Resources*, 33 (1999) 1895.
- [101] C. Pelekani, and V.L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. *Carbon*, 38 (2000) 1423.
- [102] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, and M.N.A. Ahmad, Sorption behaviour of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Separation Science and Technology*, 36 (2001) 91.
- [103] M. Pirbazari, B.N. Badriyha, and R.J. Miltner, GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides, *Journal of Environmental Engineering*, 117 (1991) 80.
- [104] M. Pirbazari, and W.J. Weber, Removal of dieldrin from water by activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 110 (1984) 656.
- [105] J. Hu, T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita, and Y. Magara, Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water Resources*, 32 (1998) 2593.
- [106] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, and K. Fujie, Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, *Water Research*, 25 (1991) 1459
- [107] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, and M. Ari, Design of carbon beds to remove humic substances, *Journal of Environmental Engineering*, 109 (1983) 631.
- [108] M. Pirbazari, B.N. Badriyha, S.H. Kim, and R.J. Miltner, Evaluating GAC adsorbers for the removal of PCBs and toxaphene, *American Water Works Association*, 84 (1992) 83.
- [109] M. Bele, A. Kodre, I. ArĚon, J. Grdadolnik, S. Pejovnik, and J.O. Besenhard, Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on carbon black from aqueous solution. *Carbon*, 36 (1998) 1207.
- [110] A.N. Malhas, R.A. Abuknesha, and R.G. Price, Removal of detergents from protein extracts using activated charcoal prior to immunological analysis, *Journal of Immunological Methods*, 264, (2002) 37.
- [111] M.E. Flentje, and D.G. Hager, Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *American Water Works Association*, 56 (1964) 191.
- [112] S. Lalezary, M. Pirbazari, and M.J. McGuire, Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *American Water Works Association*, 78 (1986) 76.

- [113] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, I.P.P. Cansado, and J.M.V. Nabais, Reference data for the adsorption of benzene on carbon materials. *Carbon*, 38 (2000) 465.
- [114] C. Donati, M. Drikas, R. Hayes, and G. Newcombe, Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Resources*, 28 (1994) 1735.
- [115] D.M. Giusti, R.A. Conway, and C.T. Lawson, Activated carbon adsorption of petrochemicals, *Journal Water Pollution Control Federation*, 46 (1974) 947.
- [116] G. McKay, M.J. Bino, and A.R. Altamemi, The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon, *Water Resources*, 19 (1985) 491.
- [117] I.N. Najm, V.L. Snoeyink, and Y. Richard, Removal of 2,4,6- trichlorophenol and natural organic matter from water supplies using PAC in floc-blanket reactors. *Water Resources*, 27 (1993) 551.
- [118] E.H. Smith, Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon. *Water Res.*, 25 (1991) 125.
- [119] M.C. Annesini, F. Gironi, M. Ruzzi, and C. Tomei, Adsorption of organic compounds onto activated carbon, *Water Resources.*, 21 (1987) 567.
- [120] I. Saito, The removal of hexacyanoferrate (II) and (III) ions in dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Resources*, 18 (1984) 319.
- [121] S. Kesraouiouki, C.R. Cheeseman, and R. Perry, Natural zeolite utilization in pollution control—a review of applications to metals effluents, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 59 (1994) 121.
- [122] V.C. Menon, and S. Komarneni, Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: A review, *Journal of Porous Materials*, 5 (1998) 43.
- [123] M.O. Adebajo, R.L. Frost, J.T. Klopogge, O. Carmody, and S. Kokot, Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*, 10 (2003) 159.
- [124] L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic, and T. Filipan, Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Resources*, 31 (1997) 1379.
- [125] D. Caputo, and F. Pepe, Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: A review. *Microporous Mesoporous Mater*, 105(3) (2007) 222.
- [126] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. New York: Marcel Dekker (2003).
- [127] G.P. Handreck, and T.D. Smith, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by ZSM-5-type zeolites and related silica polymorphs, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 84 (1988) 4191.
- [128] J. Ellis, and W. Korth, Removal of geosmin and methylisoborneol from drinking water by adsorption on ultrastable zeolite –Y. *Water Resources*, 27 (1993) 535.

- [129] B. Okolo, C. Park, and M.A. Keane, Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 226 (2000) 308.
- [130] M.D. LeVan, G. Carta, and C.M. Yon, Adsorption and ion exchange. In Perry, R.H., Green, D.W., and Maloney, J.O. (eds.). *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, (1997) 1–66.
- [131] R. Eliassen, and G.E. Bennet, Anion exchange and filtration techniques for waste water renovation, *Journal Water Pollution Control Federation*, 39 (1967) R82.
- [132] Y.Yu, Y.Y. Zhuang, and Z.H Wang, Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 242 (2001) 288.
- [133] G. Z. Kyzas, and M. Kostoglou, Green Adsorbents for wastewaters: A critical review, *Materials*. 7 (2014) 333–364. <https://doi.org/10.3390/ma7010333>.
- [134] B. Acemioglu, A.Samil, M.H. Alma, and R. Gundogan, Copper (II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 1537.
- [135] M. Shimada, H. Hamabe, T. Iida, K. Kawarada and T. Okayama, The properties of activated carbon made from waste newsprint paper, *Journal of Porous Materials*, 6 (1999) 191.
- [136] S.J. Shiao, and K. Akashi, Phosphate removal from aqueous solution by activated red mud, *Journal Water Pollution Control Federation*, 49 (1977) 280.
- [137] H. Genc, J.C. Tjell, D. McConchie, and O. Schuiling, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264 (2003) 327.
- [138] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, J. Rodriguez-Gordillo, and I. BautistaToledo, Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural byproducts, *Carbon*, 26 (1988) 363.
- [139] A.A.M. Daifullah, and B.S. Girgis, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Resources*, 32 (1998) 1169.
- [140] C. Namasivayam, and K. Periasamy, Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution, *Water Resources*, 27 (1993) 1663.
- [141] S. ChamCarthy, C.W. Seo, and W.E. Marshall, Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76 (2001) 593.
- [142] F.Fratianni, M. Tucci, M. De Palma, R. Pepe, and F. Nazzaro, Polyphenolic composition in different parts of some cultivars of globe artichoke (*Cynara cardunculus* L. var. *scolymus* (L.) Fiori), *Food Chemistry*, 104(3) (2007) 1282-1286,
- [143] I. Bencheikh, K. Azoulay, J. Mabrouki, S. El Hajjaji, A. Dahchour, and A. Moufti, The adsorptive removal of MB using chemically treated artichoke leaves: Parametric, kinetic, isotherm and thermodynamic study, *Scientific African*, (2020) e00509,

- [144] <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/botanique-artichaut-7353/>
- [145] C. Foury, Quelques aspects de l'histoire des variétés d'artichaut (*Cynara scolymus* L.), *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée*, 25(1) (1978) 25-50.
- [146] R. Llorach, J.C. Espín, F. Tomás-Barberán, and F. Ferreres, Artichoke (*Cynara scolymus* L.) Byproducts as a Potential Source of Health-Promoting Antioxidant Phenolics, *Journal of agricultural and food chemistry*, 50 (2002) 3458-3464. [10.1021/jf0200570](https://doi.org/10.1021/jf0200570).
- [147] Z. Zeaiter, M.E. Regonesi, S. Cavini, M. Labra, G. Sello, and P. Di Gennaro, Extraction and characterization of Inulin-type Fructans from Artichoke wastes and their effect on the growth of ontestinal bacteria associated with Health, *BioMed research international*, (2019) 1083952. [doi:10.1155/2019/1083952](https://doi.org/10.1155/2019/1083952)
- [148] A. Bonasia, G. Conversa, C. Lazzizzera, G. Gambacorta, and A. Elia, Morphological and qualitative characterisation of globe artichoke head from new seed-propagated cultivars. *Journal of the science of food and agriculture*. 90 (2010) 2689-2693. [10.1002/jsfa.4141](https://doi.org/10.1002/jsfa.4141).
- [149] M. Benadjemia, L.L. Millière, Reinert, N. Benderdouche, and L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1203-1212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014>.
- [150] Z.I. Takai, Adsorption of Auramine-O using activated globe artichoke leaves: Kinetic and isotherm studies, *Asian Journal of Chemistry*, 30 (2018) 2424–2430.
- [151] W. Chen, S. Chen, H.J. Schneider, M. Shahinpoor, and T. Bigioni, Functional nanometer-sized clusters of transition metals: Synthesis, properties and applications, *Royal Society of Chemistry*, (2014) 1-464.
- [152] <https://investingnews.com/daily/resource-investing/battery-metals-investing/manganese-investing/op-manganese-producing-countries-south-africa-china-austraia/>
- [153] J. Gutzmer, N. J. Beukes, M. Rhalmi, and J. Mukhopadhyay, Cretaceous Karstic Cave-Fill Manganese-Lead-Barium Deposits of Imini, Morocco. *Economic Geology* ; 101 (2) (2006) 385–405. [doi: https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.2.385](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.2.385).
- [154] E. Chalmin, Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur , thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, Institut Francilien des Géosciences, (2006) 379
- [155] Organisation Internationale de Travail, Organisation Mondiale de la Santé, Fiches Internationales de sécurité chimique, https://meet.google.com/linkredirect?authuser=0&dest=https%3A%2F%2Fwww.who.int%2Fipcs%2Fpublications%2Fisc%2FICSC_leaflet_fr.pdf. (Consulté le 9 mai 2019).
- [156] <https://meet.google.com/linkredirect?authuser=0&dest=https%3A%2F%2Ffr.linkfang.org%2Fwiki%2FMnO>.

- [157] Y. Darmane, *Traitement et valorisation de rejets miniers: le cas de la mine d'Imini et la mine Jerada*, Editions universitaires européennes, France, 2010, 1-126
- [158] A.S. Alzaydien, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli, *American Journal of Environmental Sciences*, 5 (2009) 197-208.
- [159] U. Sankar, *Economic Analysis of Environmental Problems in Tanneries and Textile Bleaching and Dyeing Units and Suggestions for Policy Action*, Allied Publishers, New Delhi, (2001) 300.
- [160] K. Singha, S. Maity, and M. Singha, The Salt-Free dyeing on cotton: An approach to effluent free mechanism; Can chitosan be a potential option?, *International Journal of Textile Science*, 1(6) (2012) 69-77. doi: 10.5923/j.textile.20120106.03
- [161] M. Shahadat Mohammad, and I. Suzylawati, Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating, *Journal of Water Process Engineering*, 34 (2020) 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe>
- [162] L. Fangwen, W. Xiaoai, M. Songjiang, X. Zhongjian, L. Wenhua, and L. Fen, Adsorption and desorption mechanisms of methylene blue removal with Iron-Oxide coated porous ceramic filter, *Jurnal of Water Resource and Protection*, 1 (2009) 1-57.
- [163] Y. Mountassir, and A. Benyaich, Detoxification and decolorization of Moroccan textile wastewater by electrocoagulation: energetic and toxicological evaluation, *Chemical Engineering and Processing*, 21 (2014) 8-17
- [164] N.E. ZAFEIROPOULOS, Engineering the fiber matrix interface in natural-fiber composites, Chapter 3, University of Ioannina, Greece, (2008) 127-162, <https://doi.org/10.1533/9781845694593.1.127>.
- [165] M.A. Busch, and K.W. Busch, Bleaches and sterilants, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, *Encyclopedia of Analytical Science*, Second Edition, Elsevier, (2005) 284-294, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00046-7>.
- [166] M.K. Joshy, L. Mathew, and R. Joseph, Studies on interfacial adhesion in unidirectional isora fibre reinforced polyester composites, *Compos. Interfaces*, 14 (2007) 631-646.
- [167] I. Taha, L. Steuernagel, and G. Ziegmann, Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites, *Compos. Interfaces*, 14 (2007) 669-684.
- [168] A.A. Azzaz, S. Jellali, A.A. Assadi, and L. Bousselmi, Chemical treatment of orange tree sawdust for a cationic dye enhancement removal from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 22107-22119.
- [169] J.S. Noh, and J.A. Schwarz, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 130 (1989) 157-164.

- [170] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia, and C. Moreno-Castilla, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76 (2001) 1209-1215.
- [171] G.W. Saer, Determination of specific surface area of colloidal silica by Titration with Sodium Hydroxide, *Analytical Chemistry*, 28(19) (1956) 81 – 1983.
- [172] R.A. Shawabkeh, and M.F. Tutunji, Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Applied Clay Science*, 24 (2003)111 – 114.
- [173] R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, and V. Sivasubramanian, Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*,1–2 (2014) 36-49. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.06.001>.
- [174] B.J. Dotson, R.L. Slobod, P.N. McCreery, and J.W. Spurlock, Porosity-measurement comparisons by five laboratories, *Society of Petroleum Engineers*, (1951) 341-346.[doi:10.2118/951341-G](https://doi.org/10.2118/951341-G).
- [175] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, and L. Lakov, Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Processing Technology*, 62 (2000) 45–52.
- [176] H. Altaher, Preliminary study of the effect of using biosorbents on the pollution of the treated water, *Global NEST Journal* 16 (2014) 707-718.<https://doi.org/10.30955/gnj.001385>.
- [177] E. Matei, C. Predescu, A. Berbecaru, A. Predescu, and R. Trusca, Leaching tests for synthesized magnetite nanoparticles used as adsorbent for metal ions from liquid solutions, *Dig, Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6 (2011) 1701-1708.
- [178]I. Bencheikh, K. Azoulay, J. Mabrouki, S. El Hajjaji, A. Moufti, N. Labjar, The use and the performance of chemically treated artichoke leaves for textile industrial effluents treatment, *Chemical Data Collections*, 2020, 100597, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100597>.
- [179] J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, and L. Rodi, *L’analyse de l’eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, eighth ed, Dunod, Paris, (1996) 557-762.
- [180] J. Rodier, *l’analyse de l’eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, fifth ed., Dunod, Paris, (1975).
- [181] K. Sandrine, *Application de la méthodologie des plans d’expériences et de l’analyse de données à l’optimisation des processus de dépôt*, Thèse de doctorat, Université de limoges, faculté de des Sciences et Techniques, France, (2004) 234.
- [182] J. Cornell, *Experiment with Mixtures*, John Wiley and Sons. NewYork. (1981) 1-680.
- [183] F. Mouhcine, F. Abdellah, I. Bouchaib, H. Taoufik, and R. Saâd, The application of Plackett and Burman design in screening the parameters acting on the hydrodistillation process of Moroccan thyme, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 6 (2014) 530-540.

- [184] J. Goupy, Tutoriel Les Plans D'expériences, Revue Modulad, (2006) 34.
- [185] G.E.P. Box, and D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics*, 2 (1960) 455 - 475.
- [186] M. Ghaedi, Z. Rozkhoosh, A. Asfaram, B. Mirtamizdoust, Z. Mahmoudi, and A.A. Bazrafshan, Comparative studies on removal of Erythrosine using ZnS and AgOH nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbents: Kinetic and isotherm studies of adsorption, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138 (2015) 176-186. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.046>.
- [187] M. Makhlof, R. Benhamou Hamacha, F.Villièras, and A. Bengueddach, Kinetics and thermodynamics adsorption of phenolic compounds on organic-inorganic hybrid mesoporous material, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 3 (2013) 1116-1124.
- [188] S. Wang, and H. Li, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon, dyes, pigments, 72 (2007) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.005>.
- [189] Y. S. Ho, D. A. J. Wase, and C. F. Forster, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environmental Technology*, 17 (1996) 71–77. <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>.
- [190] E. Demirbas, N. Dizge, M. T. Sulak, and M. Kobya, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering*, 148 (2009) 480–487. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.027>.
- [191] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of the American Chemical Society*, 66 (1944) 1664–1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- [192] Z. Aksu , and F. Gonen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 39 (2004) 599-613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).
- [193] Y.S. Ho, and G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34 (2000) 735–742.
- [194] C. Rahel, and M. Bhatnagar , Study on the removal characteristics of phenol from aqueous solution by coal, *Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 2 (2014) 52–66.
- [195] X. Chen, Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information (Switzerland)* 6 (2015) 14–22.
- [196] A. Naphtali, K. Douada, B.B.P. Desiré, K.J Nsami, and M. Mbadcam, Removal of indigo carmine dye (ic) by batch adsorption method onto dried cola nut shells and its active carbon from aqueous medium, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 5 (2016) 874–887.
- [197] L. El Fakir, M. Flayou, A. Dahchour, S. Sebbahi, F. Kifani-Sahban, and S. El Hajjaji, Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on phosphates: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 17118-17127.

- [198] B. Sancey, N. Morin-Crini, L. F Lucas, F. Degiorgi, J.F. Minary, P. M. Badot, and G. Crini, La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels, *Revue des sciences de l'eau*, 23 (2010) 275–287. <https://doi.org/10.7202/044689ar>.
- [199] L. Minghua, D. Yun, Z. Huaiyu, and Z. Xinshen, Adsorption and desorption of copper (II) from solutions on new spherical cellulose adsorbent, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 478-485. <https://doi.org/10.1002/app.10114>
- [200] R.M. Silverstein, D.J. Kiemle, and F.X. Webster, *Identification spectrométrique de composés organiques*, second ed, De Boeck, Louvain-la-Neuve, (2007)1-480.
- [201] X. F .Sun, R. C. Sun, J. Tomkinson, and M. S. Baird, Degradation of wheat straw lignin and hemicellulosic polymers by a totally chlorine-free method, *Polymer Degradation and Stability*,83 (2004) 47-57.[https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(03\)00205-2](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(03)00205-2).
- [202] S. Cheng, A. Huang, S. Wang, and Q. Zhang, Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood, *Bioresource Technology – Journal*, 11 (2016) 4006-4016. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.4006-4016>.
- [203] C. F. Liu, A. P. Zhang, W. Y. Li, F. X. Yue, and R. C. Sun, Succinylation of cellulose catalyzed with iodine in ionic liquid, *Industrial Crops and Products*, 31 (2010) 363-369. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00205-2).
- [204] K. S. Tong, M. J. Kassim, and A. Azraa, Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncariagambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.044>.
- [205] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, and A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280 (2011) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [206] D. Bamba, B. Dongui, A. Trokourey, G.E. Zoro, G.P. Atheba, D. Robert, and J.V. Weber, Études comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, *Journal de la Société Ouest Africaine de Chimie*, 28 (2009) 41-52.
- [207] C. Escudero, N. Fiol, J. Poch, and I. Villaescusa, Valorisation of lignocellulosic biomass wastes for the removal of metal ions from aqueous streams: A Review. Chapter 17, *Intech*, (2017) 380-407. <http://dx.doi.org/10.5772/65958>
- [208] X. Meng, M. Foston, J. Leisen, J. DeMartini, C.E. Wyman, and A. Ragauskas, Determination of porosity of lignocellulosic biomass before and after pretreatment by using Simons' stain and NMR techniques, *Bioresource Technology*, 144 (2013) 467–476
- [209] P.D. Pathak, S.A. Mandavgane, and B.D. Kulkarni, Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents, *Current Science*, 110 (2016) 2114-2123.
- [210] T. Cansu, I. Asli, K. Naciye, S. Ozge, S. Serpil, and S. Gulum, Effect of drying on porous characteristics of orange peel, *International Journal of Food Engineering*, 12 (2016) 921–928.

- [211] Z. Mahdi, A. El Hanandeh, and Q.J. Yu, Date Palm (*Phoenix Dactylifera* L.) seed characterization for biochar preparation, Conference: The 6th International Conference on Engineering, Project, and Production Management (2015)130-138.
- [212] P.D. Pathak, S.A. Mandavgane, and B.D. Kulkarni, Fruit peel waste: characterization and its potential uses, *Current Science*, 113 (2017) 444-454.
- [213] L.F. Chen, and G.T. Tsao, Physical Characteristics of Porous Cellulose Beads as Supporting Material for Immobilized Enzymes, *Biotechnology and Bioengineering*, XVIII (1976) 1507-1516.
- [214] Y. Zhang, A.E. Ghaly, and B. Li, Physical properties of rice residues as affected by variety and climatic and cultivation conditions in three continents, *American Journal of Applied Sciences*, 9 (2012) 1757-1768.
- [215] I. Bencheikh, J. Mabrouki, K. Azoulay, A. Moufti, and S. El Hajjaji, Predictive analytics and optimization of wastewater treatment efficiency using statistic approach, In Farhaoui Y. (eds), *Big Data and Networks Technologies*. Springer Nature, Switizland, (2020) 310-319.
- [216] S. Dawood, T.K. Sen, and C. Phan, Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorption, *Water Air Soil Pollution*, 225 (2014) 1818.
- [217] V.V. Panic, and S.J. Velickovic, Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis, *Separation and Purification Technology*,122 (2014) 384-394.
- [218]O. Amrhar, H. Nassali, and M.S. Elyoubi, Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (2015) 3054–3065.
- [219] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, and A. Assabbane, Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (2015) 397–406.
- [220] K. Bharathi, and S. Ramesh, Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review, *Applied Water Science*, 3 (2013) 773–790.
- [221] C.Y. Kuo, C.H. Wu, and J.Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2008) 308–315.
- [222] M. Fedoseeva, P. Fita, A. Punzi, and E. Vauthey, Salt Effect on the Formation of Dye Aggregates at Liquid/Liquid Interfaces Studied by Time-Resolved Surface Second Harmonic Generation, *Journal of Physical Chemistry*, 114 (2010) 13774–13781.
- [223] A. Ahmad and B. H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3) (2010) 298–303.
- [224] A. Ghribi and M. Chlendi, Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye, *Asian Journal of Textile*, 1(4) (2011) 161–171.

- [225] Y.A. Mustafa, and S.E. Ebrahim, Utilization of thomas model to predict the breakthrough curves for adsorption and ion exchange, *Journal of Engineering*, (2010) 6206–6223.
- [226] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya, and O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin – Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk, *Journal of Applied Chemistry*, 3 (2012) 38–45.
- [227] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, and M. Monkade, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous solution, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (2014) 1927–1939.
- [228] J. A. Jacquez, Design of experiments, *Journal of the Franklin Institute* 335 (2002) 131-238. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(97\)000045](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(97)000045).
- [229] K. Azoulay, I. Bencheikh, A. Moufti, A. Dahchour, J. Mabrouki, and S. El Hajjaji, Comparative study between static and dynamic adsorption efficiency of dyes by the mixture of palm waste using the central composite design, *Chemical Data Collections*, 27 (2020) 100385. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100385>.
- [230] P. S. Ardekani, H. Karimi, M. Ghaedi, A. Asfaram, and M. K. Purkait, Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: Experimental design methodology and artificial neural network, *Journal of Molecular Liquids*, 229 (2017) 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.028>.
- [231] E.V. Cenkın, and N.A. Belevstev, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent and water treatment journal*, 25 (1985) 243-247.
- [232] A. Bagheri, M. Ghaedi, S. Hajati, A. M. Ghaedi, A. Goudarzi, and A. Asfaram, Random forest model for the ultrasonic assisted removal of chrysoidine G by copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by experimental design based response surface methodology approach, *Advances Royal Society of Chemistry*, 5 (2015) 59335-59343. <https://doi.org/10.1039/C5RA08399K>.
- [233] Y. Wu, L. Zhang, C. Gao, J. Ma, X. Ma, and R. Han, Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 (2009) 3229–3234. <https://doi.org/10.1021/jc900220q>.
- [234] N. Senesi, Binding mechanism of pesticides to soil humic substances, *Science of the Total Environment*, 123-124 (1992) 63-76. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90133-D](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90133-D).
- [235] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, and A. Albizane, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (2015) 3295-3306.
- [236] E. Worch, Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling, illustrated ed., De Gruyter, Berlin, (2012) 1-332.
- [237] R. Han, Y. Wang, W. Zou, Y. Wang, and J. Shi, Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in

fixed-bed column, *The Journal of Hazardous Materials*, 145 (2007) 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.027>.

[238] Z. Xu, J.G. Cai, and B.C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, 14 (2013) 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>.

[239] M. Trgo, N.V. Medvidović, and J. Perić, Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column, *Indian Journal of Chemical Technology*, 18 (2011) 123–131.

[240] N. Gopal, and M. Asaithambi, Fixed bed adsorption studies of Rhodamine-B dye using polymer bound adsorbent, *Advances in Applied Science Research*, 6 (2015) 65–73.

[241] K.H. Chu, Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models, *The Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>.

[242] I. H. Dakhil, Removal of phenol from industrial wastewater using sawdust, *Research Inveny : International Journal of Engineering and Science*, 3 (2013) 25-31.

[243] T. Desislava, N. Milena , P. Tsvetko , P. Nadezhda , S. Albena , and D. Panteley, Evaluation of adsorption capacity of chitosan-cinnamaldehyde schiff base, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9 (2017) 1609-1614.

[244] B. Priyankari, M. Kwonit, G. Sourja, B. Priya, M. Aniruddha, and B. Sibdas, Algal biomass as potential biosorbent for reduction of organic load in gray water and subsequent reuse: effect on seed germination and enzyme activity, *Journal of Bioremediation*, 18 (2014) 56-70. <https://doi.org/10.1080/10889868.2013.847400>.

[245] A. Gallo Cordova, M. del Mar Silva Gordillo, G.A. Muñoz, X. Arboleda Faini, and D.A. Streitwieser, Comparison of the adsorption capacity of organic compounds present in produced water with commercially obtained walnut shell and residual biomass, *The Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 4041-4050. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.052>.

[246] A.A. Halim, N. N. Zainal Abidin, N. Awang, A. Ithnin, M. S. Othman, and M. I. Wahab, Ammonia and cod removal from synthetic leachate using rice husk composite adsorbent, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 5 (2011) 24-31. <https://doi.org/10.4090/juee.2011.v5n1.024031>.

[247] S. Sadaf, and H. Bhatti, Removal of COD from real textile effluents using agro industrial wastes, *Desalination and Water Treatment*. 53 (2013) 1-8. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.867820>.

[248] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, and L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005) 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.087>.

- [249] R.A. Rezk, A.H. Galmed, M. Abdelkreem, N.A. Abdel Ghany, and M.A. Harith, Detachment of Cu (II) and Co (II) ions from synthetic wastewater via adsorption on *Lates niloticus* fish bones using LIBS and XRF, *Journal of Advanced Research*, 14 (2018) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.002>.
- [250] P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, and T.F. Marhaba, Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 2321–2329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.032>.
- [251] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Ozedemie, and C. Ozemetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *The Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>.
- [252] M. Kutner, C. Nachtsheim, J. Neter, and W. Li, *Applied linear statistical models*, Fifth Edition, chapter I, McGraw Hill Companies, (2004) 5-27.
- [253] G. Akerlof, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures, *Journal of the American Chemical Society*, 54(1932) 4125–4139. doi: 10.1021/ja01350a001.
- [254] S. Hazourli, G. Bonnacaze, and M. Astruc, Adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains Partie I : « Influence du potentiel impose et du nombre de cycles », *Environmental Technology*, 17(1996) 1275e1283.
- [255] V.K. Gupta, and A. Rastogi, Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1–3) (2008) 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.032>.

ANNEXES

ANNEXE 1

Tableau A1.1: Différentes sources d'eaux usées dans une usine de traitement de teinture et de finition textile [43]

Degré de polluants	Catégorie d'eaux usées	Source	Concentrations typiques/ Caractéristiques/ Consommation en eau
Faible	Eau de refroidissement (Sans contact)	Échangeurs de chaleur ; Générateurs et chaudière électrique ; Tours de refroidissement ; Fuite de purgeur de vapeur	Peut-être faible en total des solides dissous (TSD). Idéalement, il doit être séparé avant le traitement. Condensat de vapeur: faible TDS, parfois pH élevé
Moyen	Nettoyage	Entretien des machines ; Lavage à contre-courant des filtres	Chlorure de sodium (NaCl), huiles et graisses
	Purge de chaudière ; Tour de refroidissement ; Soufflage	Purge de la chaudière	Haute température; Purge de la chaudière: TDS élevé et pH élevé; Purge de la tour de refroidissement: TDS élevé, Matière en suspension (MES) élevé
Haut	Déchets de process	Dimensionnement	Amidon ; Cires ; Carboxyméthylcellulose (CMC) ; Alcool polyvinylique (APV) et agents mouillants ; Riche en DCO et DBO ; Les besoins en eau typiques sont de 0,5 à 8,5 L / kg avec une moyenne de 4,35 L / kg.
		Désencollage	Amidon ; CMC ; APV ; Graisses ; Cires ; Composés antistatiques ; Enzymes ; Mono et dipersulfates pour le désencollage oxydant ; Surfactants et agents complexants Riche en DBO ; MES, TSD ; Les besoins en eau typiques sont de 2,5 à 21 L / kg avec une moyenne de 11, 75 L / kg.
		Récurage	Alcali fort (hydroxyde de sodium -NaOH), tensioactifs (alcools gras éthoxylates, alcanesulfonates) et agents complexants. Les besoins en eau typiques sont de 20 à 45 L / kg avec une moyenne de 32,5 L / kg.
		Blanchiment	Peroxyde d'hydrogène; L'hypochlorite de sodium; Chlore; Acides; NaOH; Tensioactifs; Silicate de sodium (Na ₂ SiO ₃); Sulfite de sodium(Na ₂ SO ₃); Phosphate de sodium (Na ₃ PO ₄); Enzymes pour éliminer le peroxyde excédentaire; Fibre de coton courte; Haut en alcalinité, TSD, MES et fibre; Faible DBO; Le blanchiment nécessite généralement 24 à 48 L / kg.
		Mercerisage	NaOH; Ammoniac; coton ciré ; Agents mouillants stables à pH élevé (alkyl sulfates et alcanes de faible poids moléculaire sulfonates); Agents anti-mousse, agents complexants; Faible DBO (moins de 1% du total), TSD et

			huiles et graisses; Les besoins en eau typiques sont de 17 à 32 L / kg avec une moyenne de 24,5 L / kg.
		Teinture	Colorants; Urée; Les agents réducteurs; Les agents oxydants; Acide acétique; Agents mouillants; Solvants; Alcool gras et éthoxylates d'alkylphénol; Hydrocarbures aromatiques; Composés aromatiques chlorés; L'acide naphthalène sulfonique; Polyamides; Formaldéhyde; Nitrobenzène et autres substances réglementées. Fortement coloré; Métaux lourds; DBO élevée; TSD; Faible en MES; Sulfure (S ²⁻)
		Rembourrage Remplissage	Polyacrylates; Polyacrylamides; Tensioactifs moussants; Copolymères; Oxyde d'éthylène; Alkyl Ether Sulfates
		Impression	Pâtes;urée; Amidons; Liants; Acides; Épaississants, Alcalis; Agents réducteurs; Substances filmologies (copolymères (styrène-butadiène)); Polyacrylates;Huiles minérales; Isopropanol; Dérivés de mélamine; Etc; Très coloré; Haute DBO; Aspect huileux ; Métaux lourds; MES élevé et légèrement alcalin; Très petit volume.
		Finition	Riche en DBO, DCO ; Composés toxiques ; Et solvants. Très petit volume
		Répulsifs	Résines fluorocarbonées ; Polysiloxanes ; Composés d'aluminium, de zirconium et de chrome.

Tableau A1.2 : Caractéristiques typiques d'un l'effluent textile non traité [44]

Paramètres	Intervalle
pH	6 – 10
Température (°C)	35 – 45
Total des Solides Dissous (TSD) mg/L	1000 – 12000
Demande Biologique en Oxygène (DBO) mg/L	80 – 6000
Demande Chimique en Oxygène (DCO) mg/L	150 – 12000
Total des solides Suspension (MES) mg/L	15 – 8000
Chlorure mg/L	1000 – 6000
Chlore libre mg/L	<10
Huile et graisse mg/L	10 – 30
Azote total Kjeldahl (NTK) mg/L	70 – 80
Nitrate (NO ₃) mg/L	<15
Ammoniaque libre mg/L	<10
Couleur (Pt-Co)	50 – 2,500
Sulfate (SO ₄) mg/L	600 – 1,000
Métaux lourds mg/L	<10
ZDHC (<i>Zero Discharge of Hazardous Chemicals</i> :zéro rejet de produits chimiques dangereux)MRSL chemicals*	Ils ne sont pas généralement réglementés ou mesurés dans l'eau affluente

Le MRSL (Manufacturing Restricted Substances List :Liste des substances soumises à des restrictions de fabrication) est une liste de substances chimiques qui devraient être interdites d'utilisation intentionnelle par l'industrie dans la production de textiles, de vêtements, de cuir et de chaussures. La ZDHC MRSL s'applique aux produits chimiques utilisés dans les installations qui traitent les matériaux et les pièces de finition à utiliser dans l'industrie. Les produits chimiques dans le ZDHC MRSL comprennent les solvants, les nettoyants, les adhésifs, les peintures, les encres, les détergents, les colorants, les colorants, les auxiliaires, les revêtements et les agents de finition utilisés pendant la production des matières premières, le traitement par voie humide, la maintenance, le traitement des eaux usées, l'assainissement et la lutte antiparasitaire. Le ZDHC MRSL établit des limites de concentration acceptables pour les substances dans les formulations chimiques utilisées dans les installations de fabrication.

Annexe 2

Tableau A2. 1: Matrice expérimentale du plan composite centré d'adsorption du BM (R_{BM}) (%) sur les FA-T

Expérience	[BM] (mg/L)	Masse (mg)	pH	R _{BM} (%)
1	28,46	115	7	59,32
2	50	30	2	11,32
3	50	30	12	72,6
4	50	200	2	20,3
5	50	200	12	97,6
6	125	5,59	7	4,7
7	125	115	0,56	1,3
8	125	115	7	76,4
9	125	115	7	76,3
10	125	115	7	76,9
11	125	115	13,44	98,3
12	125	224,41	7	80,3
13	200	30	2	4,3
14	200	30	12	32,5
15	200	200	2	14,3
16	200	200	12	73,3
17	221,54	115	7	32,56

Tableau A2. 2 : La matrice expérimentale du CC du BM en présence de sels.

Expérience	[Sel] (mg/L)	Masse (mg)	pH
1	100	125	7
2	700	125	7
3	400	312,5	7
4	100	500	7
5	700	500	7
6	400	125	9,5
7	100	312,5	9,5
8	400	312,5	9,5
9	400	312,5	9,5
10	400	312,5	9,5
11	700	312,5	9,5
12	400	500	9,5
13	100	125	12
14	700	125	12
15	400	312,5	12
16	100	500	12
17	700	500	12

Tableau A2. 3 : Matrice du plan composite centré pour le traitement par adsorption sur les FA-T des eaux de décharge par une industrie textile

Expérience	Dose des FA-T (g. L⁻¹)	Temps (min)
1	1,44	75
2	1,5	30
3	1,5	120
4	2,25	26,49
5	2,25	75
6	2,25	75
7	2,25	75
8	2,25	123,5
9	3	30
10	3	120
11	3,06	75

Résumé

Dans cette étude, nous avons étudié le potentiel d'utilisation des déchets agricoles comme adsorbants pour le traitement des effluents textiles. Pour cela, nous avons traités des effluents textiles synthétiques (Echantillon 1 : un mélange peu concentré en bleu de méthylène (BM) et des sels (NaCl, CaCl₂ et FeCl₃) ; Echantillon 2 : un mélange concentré de BM et de NaCl) et un rejet réel par adsorption sur des feuilles d'artichaut traitées chimiquement (FA-T). Après le traitement chimique, les FA-T ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses qualitatives, morphologiques et quantitatives. Le plan composite centré (CC), basée sur une approche statistique, a été utilisé pour optimiser l'efficacité des FA-T pour éliminer les différents polluants dans les effluents textiles étudiés. Les Résultats paramétriques et conditions optimales pour l'adsorption du BM dans les échantillons étudiés, ainsi que l'adsorption des matières organiques (MO), et les ions de cuivre (II), plus la réduction de la conductivité pour les effluents textiles réelles, ont été extraites à partir des résultats du CC. Des études comparatives entre les performances des FA-T, du dioxyde de manganèse et du charbon actif ont montré la compétitivité des FA-T comme adsorbant alternatif. Les données cinétiques calculées, à partir du modèle pseudo deuxième ordre et du modèle Thomas, ont montré que les quantités adsorbées du BM dans un système dynamique est plus importante que celles obtenues dans le système statique pour (BM ; Sel(s)). Pourtant l'étude a montré des quantités adsorbées presque similaires pour MO et Cu (II) en système discontinu et continu. L'étude des isothermes montrent que l'adsorption du BM est mieux corrélée au modèle de Langmuir. De plus, les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est exothermique, de nature physique et thermodynamiquement favorable. Les FA-T est régénérable pour cinq et trois cycles respectivement après le traitement des effluents synthétiques et réels en utilisant l'éthanol-eau.

Mots- clés : Feuilles d'artichaut traitées (FA-T), Eaux usées textiles, Bleu de méthylène (BM), Sels, Plan composite centré (CC), Batch, Dynamique, Dioxyde de manganèse (MnO₂), Régénération

Abstract

In this study, we are interested in developing materials for textile wastewater treatment by exploiting agriculture wastes as adsorbents. For that, we studied the treatment of synthesized textile wastewater (Sample 1: a mixture of low concentration of methylene blue (MB) and salts (NaCl, CaCl₂ and FeCl₃; Sample 2: a mixture of high concentration of MB and NaCl) and real textile wastewater via adsorption on chemically treated artichoke leaves (T-AL). After the chemical treatment, T-AL has gone through different qualitative, morphological and quantitative analysis. Composite central design (CCD) based on a statistic approach was used to optimize the efficiency of T-AL to eliminate the different pollutants in the textile wastewaters. Parametric results and the optimal conditions for of MB adsorption in the studied samples, as well as the organic matters (OM) adsorption Copper ions Cu (II) adsorption and conductivity reduction for real textile wastewater, were given by CCD studies.

Comparative studies between the performance of T-AL, manganese dioxide and activated carbon showed the competitiveness of T-AL as alternative adsorbent. The kinetic data analysed using different models in static and dynamic systems showed that the amount adsorbed quantities of MB in a dynamic system is more important than those obtained in static systems for (MB; Salts) calculated from pseudo-second-order model and Thomas model. The kinetics studied showed almost similar amount adsorbed quantities of OM and Cu (II) in batch and column calculated from the pseudo-second-order model and Thomas model. Isotherm data show that the MB adsorption for the studied systems is better suited to the Langmuir model. Furthermore, the values of thermodynamic parameters indicate that the adsorption is exothermic with physical nature and thermodynamically favourable. The T-AL was regenerated for 3 cycles using ethanol-water after the treatment of the real textile wastewater and 5 cycles after treatment of synthesized wastewater.

Keywords: Treated artichoke leaves (T-AL), Textile wastewaters, Methylene blue (MB), Salts, Central Composite design (CCD), Batch, dynamic, Manganese dioxide (MnO₂), Regeneration