

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés et Environnement

Par

Melle FATIHA BOUMEDIENE

Thème :

Traitement des effluents industriels par adsorption sur différentes matrices solides (biomasse).

Soutenue le/...../....., devant le jury composé de :

Mme. Soumia KOUADRI

MOSTEFAI

Mr. Lahcène DJAFER

Mr. Salah HANINI

Mr. Aissa BELOUATEK

Mr. Abdallah OUAGUED

Mr. Bensabeur BENSEBIA

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

MCA

Université de Chlef

Université de Chlef

Université de Médéa

Université de Mostaganem

Université de Chlef

Université de Chlef

Présidente

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je remercie **Dieu** d'avoir me donner de la force, et du courage pour continuer à réaliser mon rêve d'enfance d'être docteur.

Ces années de parcours de préparation du doctorat m'ont fait connaître beaucoup de gens qui m'ont aidé, soutenu et m'encouragé aux moments difficiles, que je leurs exprime mes vifs remerciements et ma gratitude.

La première personne que je dois la remercier est maman **Djamila BELGHIT**, qui est la personne qui mérite d'être remerciée à tout moment pour l'effort qu'elle a fait pour nous, pour son soutien pour je continue mon parcours d'étude, je remercie maman pour sa présence avec moi et pour son encouragement dans les moments difficiles de mon parcours d'étude, je remercie maman pour son aide soit morale soit économique. *Que Dieu la garde pour nous.*

Je dédie cette thèse à l'âme de ma grande-mère **Djennet BOUMEDIENE** qui a souhaité me voir réussir.

Je remercie ma sœur **Amel** et mon frère **Ghaouti** d'avoir me soutenu et m'encouragé ainsi pour leur aide soit moral soit économique.

Je remercie le directeur de la thèse professeur **Abdallah OUAGUED** pour ses précieux conseils, pour son encouragement et son suivi.

Je remercie le co-encadreur de la thèse docteur **Bensabeur BENSEBIA** pour ses précieux conseils et son encouragement.

Je remercie la présidente de jury professeur **Soumia KOUADRI MOSTEFA** de l'université de Chlef de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon respect.

Je remercie le professeur **Lahcène DJAFER** de l'université de Chlef d'avoir accepté d'examiner cette thèse, je tiens à lui exprimer mon respect et ma gratitude.

Je remercie le professeur **Saleh HANINI** de l'université de Médéa d'avoir accepté d'examiner cette thèse, je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon respect.

Remerciements

Je remercie profondément le professeur **Aissa BELOUTEK** de l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner cette thèse, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude, aussi pour ses conseils précieux.

Je remercie les professeurs **Mostefa BELHAKEM, Ahmed BELHAKEM, M'hamed DJENNAD** pour leur aide précieuse.

Je remercie profondément le professeur **Slovák Václavde** l'université de Tchèque pour son temps, pour son soutien, pour son chaleureux accueil avec son équipe, je tiens à leur exprimer ma gratitude, mon respect et mes reconnaissances.

Je remercie l'équipe, les membres et les doctorants du laboratoire SEA2M de l'université de Mostaganem pour leur accueil et leur aide.

J'adresse aussi mes remerciements à mes chères amies **Samia**, en particulier madame **Houria MERZOUG** pour son bon cœur et son aide que je la considère comme une grande sœur, **Nosseiba** et **Bakhta**, pour leur aide, pour leur soutien, pour leur temps et pour leur encouragement.

Table des matières

Remerciements

Résumé	i
Liste des figures	iii
Listes des tableaux	vii
Nomenclature	ix
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	7
I.1 Problématique.....	7
I.2 Un aperçu sur les adsorbats étudiés	8
I.2.1 Des généralités sur le cuivre	8
I.2.2 Des généralités sur le bleu de méthylène	8
I.3 L'effet néfaste du cuivre et du bleu de méthylène sur la santé humain et sur l'environnement ...	9
I.4 Les effluents industriels	11
I.4.1 Définition d'un effluent industriel	11
I.4.2 Les types des effluents industriels	11
I.4.3 Traitement des effluents industriels	12
I.5 Méthodes de traitement des eaux chargées de cuivre et du bleu de méthylène.....	12
I.6 Revu des travaux antérieurs	13
I.7 Conclusion.....	16
Références bibliographiques	17

Chapitre II : Adsorption	25
II.1 Introduction.....	25
II.2 Définition de l'adsorption	25
II.3 Les modes d'adsorption	25
II.3.1 L'adsorption physique	26
II.3.2 L'adsorption chimique	26
II.4 L'adsorption des métaux lourds et des colorants.....	26
II.5 Les adsorbants.....	26
II.5.1 Le charbon actif	27
II.5.2 Les zéolithes.....	27
II.5.3 Le gel de silice.....	28
II.5.4 La biomasse.....	28
II.5.4.1 La définition de la biomasse.....	28
II.5.4.2 La constitution de la biomasse	28
II.5.4.3 L'utilisation de la biomasse.....	29
II.5.5 Les polymères	29
II.5.6 Les alumines activés	29
II.5.7 Les argiles activées.....	29
II.6 La cinétique d'adsorption	30
II.6.1 Les modèles théoriques de la cinétique d'adsorption	30
II.6.1.1 Le modèle du pseudo-premier ordre de Langergren	30
II.6.1.2. Le modèle du pseudo-deuxième ordre	31
II.6.1.3. Le modèle de la diffusion intraparticulaire	31
II.7. L'isotherme d'adsorption	32

II.7.1 La présentation d'une isotherme.....	32
II.7.2. La classification des isothermes	32
II.7.3. Les modèles théoriques des isothermes	33
II.7.3.1. Modèle de Langmuir	34
II.7.3.2. Modèle de Freundlich	34
II.8. Les facteurs affectant l'adsorption	35
II.8.1. Les propriétés de l'adsorbat	35
II.8.2. Les propriétés de l'adsorbant	35
II.9. Le mécanisme d'adsorption	36
II.10. L'utilisation industrielle de l'adsorption	36
II.10.1. L'application de l'adsorption en phase gazeuse	36
II.10.2. L'application de l'adsorption en phase liquide	37
II.10.3. Les critères de choix des adsorbants industriels	37
II.10.4. Les domaines d'application de l'adsorption	37
II.11. La thermodynamique de l'adsorption	38
II.12 Conclusion	39
Références bibliographiques	40

Chapitre III : Préparation et caractérisation des adsorbants..... 45

III.1 Introduction	45
III.2 La localisation	45
III.3 L'identification botanique	45
II.3.1. Le chêne	45
II.3.2. Le casuarina	46
III.4. La préparation des adsorbants.....	47

III.4.1. Le séchage.....	47
III.4.2 Le broyage et tamisage	47
III.4.3. L'activation de l'adsorbant	49
III.4.3.1. L'activation chimique.....	49
III.4.3.2. L'activation physique	49
III.5. La caractérisation des adsorbants.....	50
III.5.1. L'analyse thermogravimétrique	50
III.5.2. La caractérisation texturale.....	51
III.5.2.1 La caractérisation de surface	51
III.5.2.1.a La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	51
III.5.2.1.b La distribution de la taille des pores	53
III.5.3 L'indice d'iode.....	54
III.5.4. Le pH de point de charge nulle pH_{PCZ}	55
III.6. Conclusion.....	56
Références bibliographiques	57
Chapitre IV : Matériels et méthodes	60
IV.1 Introduction	60
IV.2 Matériels et méthodes	60
IV.2.1. Fourniture des adsorbats	60
IV.2.2 Spectrophotométrie optique : la loi d'absorption de Beer Lambert	60
IV.2.3 la courbe d'étalonnage.....	61
IV.2.4 Etude d'adsorption de chaque matériau	61
IV.2.4.1 Etude de l'adsorption du matériau ON	61
IV.2.4.1.a Effet de pH du matériau ON.....	61

<i>IV.2.4.1.b.Effet de masse du matériau ON</i>	62
<i>IV.2.4.1.c.Cinétique d'adsorption du matériau ON</i>	62
<i>IV.2.4.2.d.Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau ON</i>	63
<i>IV.2.4.1.e.Isotherme d'adsorption du matériau ON</i>	63
<i>IV.2.4.1.f.Effet de température du matériau ON</i>	63
<i>IV.2.4.2.Etude de l'adsorption du matériau OA</i>	64
<i>IV.2.4.2.a.Effet de pH du matériau OA</i>	64
<i>IV.2.4.2.b.Effet de masse du matériau OA</i>	64
<i>IV.2.4.2.c.Cinétique d'adsorption du matériau OA</i>	64
<i>IV.2.4.2.d.Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau OA</i>	64
<i>IV.2.4.2.e.Isotherme d'adsorption du matériau OA</i>	65
<i>IV.2.4.2.f.Effet de température du matériau OA</i>	65
<i>IV.2.4.3.Etude de l'adsorption du matériau CN</i>	65
<i>IV.2.4.3.a.Effet de pH du matériau CN</i>	65
<i>IV.2.4.3.b.Effet de masse du matériau CN</i>	65
<i>IV.2.4.3.c.Cinétique d'adsorption du matériau CN</i>	66
<i>IV.2.4.3.d.Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau CN</i>	66
<i>IV.2.4.3.e.Isotherme d'adsorption du matériau CN</i>	66
<i>IV.2.4.3.f.Effet de température du matériau CN</i>	66
<i>IV.2.4.4.Etude de l'adsorption du matériau CA</i>	67
<i>IV.2.4.4.a.Effet de pH du matériau CA</i>	67
<i>IV.2.4.4.b.Effet de masse du matériau CA</i>	67
<i>IV.2.4.4.c.Cinétique d'adsorption et l'effet de concentration initiale du matériau CA</i>	67
<i>IV.2.4.4.f.Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau CA</i>	67

<i>IV.2.4.4.e.Isotherme d'adsorption du matériau CA</i>	68
<i>IV.2.4.4.f.Effet de température du matériau CA</i>	68
IV.3 Conclusion.....	68
Références bibliographiques	69

Chapitre V : Résultats et discussion de la caractérisation des matériaux élaborés.....70

V.1 Introduction.....	70
V.2 Résultats de la caractérisation des écailles e fruits de chêne et de casuarina... ..	70
V.2.1 Les résultats de caractérisation du matériau ON	70
V.2.1.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau ON	70
V.2.1.2 L'analyse texturale du matériau ON	71
V.2.1.3 Le pH_{pcz} du matériau ON	72
V.2.2 Les résultats de caractérisation du matériau OA	72
V.2.2.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau OA	72
V.2.2.2 L'analyse texturale du matériau OA	73
V.2.2.3 Le pH_{pcz} du matériau OA	75
V.2.3 Les résultats de caractérisation du matériau CN	75
V.2.3.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau CN	75
V.2.3.2 L'analyse texturale du matériau CN	76
V.2.3.3 Le pH_{pcz} du matériau CN	77
V.2.4 Les résultats de caractérisation du matériau CA	77
V.2.4.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau CA	77
V.2.4.2 L'analyse texturale du matériau CA	78
V.2.4.3 Le pH_{pcz} du matériau CA	79

V.3 Conclusion de la caractérisation des écailles de fruits de chêne et de casuarina	80
V.4 La comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de chêne à l'état brut et activé ON et OA	81
V.5 La comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de casuarina à l'état brut et activé CN et CA	81
V.6 La comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de chêne et de casuarina à l'état brut et activé OA et CA	82
V.7 Conclusion	83
Références bibliographiques	84
Chapitre VI : Résultats et discussion de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre	86
VI.1 Introduction	86
VI.2 Les résultats de l'adsorption par les écailles de fruit de chêne et de casuarina	86
VI.2.1 Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON	86
VI.2.1.1.Effet de pH du matériau ON	86
VI.2.1.2.Effet de la masse d'adsorbant du matériau ON	87
VI.2.1.3.Cinétique de l'adsorption du matériau ON	88
VI.2.1.4.Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau ON	92
VI.2.1.5.Etude des isothermes du matériau ON	92
VI.2.1.6.Etude thermodynamique de l'adsorption du matériau ON	95
VI.2.2 Les résultats de l'adsorption par le matériau OA	96
VI.2.2.1.Effet de pH du matériau OA	96
VI.2.2.2.Effet de la masse d'adsorbant du matériau OA sur la quantité adsorbée	97
VI.2.2.3.Cinétique de l'adsorption du matériau OA	98
VI.2.2.4.Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau OA	101
VI.2.2.5.Etude des isothermes du matériau OA et modélisation	102

VI.2.2.6 L'étude thermodynamique de l'adsorption du matériau OA	105
VI.2.3 Les résultats de l'adsorption par le matériau CN	106
VI.2.3.1.Effet de pH du matériau CN	106
VI.2.3.2.Effet de la masse d'adsorbant du matériau CN	106
VI.2.3.3.Cinétique de l'adsorption du matériau CN et modélisation	107
VI.2.3.4.Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau CN	110
VI.2.3.5.Etude des isothermes du matériau CN et modélisation	111
VI.2.3.6.Etude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN	113
VI.2.4 Les résultats de l'adsorption par le matériau CA	114
VI.2.4.1.Effet de pH du matériau CA	114
VI.2.4.2.Effet de la masse d'adsorbant du matériau CA	115
VI.2.4.3.Cinétique de l'adsorption du matériau CA et modélisation	115
VI.2.4.4.Effet de concentration initiale du matériau CA	117
VI.2.4.5.Etude des isothermes du matériau CA et modélisation	118
VI.2.4.6.Etude thermodynamique de l'adsorption du matériau CA	121
VI.3 Conclusion des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les écailles de fruit de chêne et de casuarina	122
VI.4 Comparaison des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux bruts et activés	123
VI.5 Comparaison des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux activés	123
VI.6 Conclusion	123
Références bibliographiques	125
Conclusion générale	128
Perspectives	132

Résumé

La valorisation de la biomasse est un projet d'avenir, en tant qu'énergie renouvelable, en tant que matériau utilisé de différentes manières et de diverses possibilités et pour la préservation de l'environnement ; la valorisation des déchets peut être exploitée de différentes manières en raison de leurs propriétés physiques et chimiques importantes.

L'impact du changement climatique affecte la structure des espèces végétariennes, ce qui implique d'adapter différentes méthodes de traitement, d'amélioration et d'optimisation pour obtenir un matériau amélioré. Deux types de biomasses ont été valorisés et modifiés afin d'obtenir de nouveaux caractères et une nouvelle structure de biomasse.

Ce travail a été développé dans le but d'obtenir des biomasses optimisées par modification de la taille des pores qui peut être un caractère très important; les biomasses choisies sont les écailles de fruit de chêne et les écailles de fruit de casuarina, les adsorbants ont été utilisés à leur état brut et à l'état activés par un agent chimique l'acide phosphorique et la pyrolyse, afin de comparer l'efficacité du traitement adapté des biomasses.

Les adsorbants préparés ont été caractérisés par l'analyse thermogravimétrique pour but de discuter l'activation physique des matériaux. L'analyse texturale par l'étude de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K, la détermination de l'indice d'iode et le pH_{pcz} a permis de démontrer une porosité importante des charbons préparés par voie physico-chimique qui a permis une bonne diffusion des substances retenues lors de l'adsorption que pour les adsorbants à l'état brut.

Les adsorbants ont été testés par adsorption de deux substances le colorant bleu de méthylène et les ions de cuivre pour évaluer la capacité et la rentabilité des matériaux préparés. L'étude de l'adsorption a été effectuée en mode batch, en étudiant l'effet des paramètres importants qui affectent l'adsorption : l'effet de pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact, la température ; l'étude de la cinétique, l'isotherme d'adsorption et la modélisation qui permet d'interpréter les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre est mieux appréciée par les charbons activés OA et CA.

Les mots clés : Adsorption, effluents industriels, adsorbants solides.

ملخص

إن تميم الكتلة الحيوية هو مشروع المستقبل، كطاقة متجددة، كمادة مستخدمة بطرق مختلفة وبإمكانيات مختلفة وللحفاظ على البيئة؛ يمكن استغلال استعادة النفايات بطرق مختلفة نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الهامة. تأثير تغير المناخ على بنية الأنواع النباتية، يؤدي إلى تكييف طرق مختلفة للمعالجة والتحسين للحصول على مادة ذات نوعية. من خلال هذه الدراسة تم العمل على تحسين نوعين من الكتلة الحيوية وتعديلها من أجل الحصول على خصائص جديدة وهيكلي جديد للكتلة الحيوية.

هذا العمل انجز بهدف الحصول على كتل حيوية محسنة عن طريق تعديل حجم المسام، والتي يمكن أن تكون مهمة للغاية؛ كانت الكتلة الحيوية المختارة هي قشور فاكهة البلوط وقشور فاكهة الكازوارينا، وقد تم استخدام المواد الماصة في حالتها الخام وفي الحالة التي تم تنشيطها بواسطة عامل كيميائي حامض الفوسفوريك والانحلال الحراري، من أجل مقارنة كفاءة معالجة الكتلة الحيوية المتوافقة.

تم تحديد خصائص المواد الماصة المحضرة بالتحلل الحراري الوزني لمناقشة التنشيط الفيزيائي للمواد. أتاح التحليل التركيبي من خلال دراسة متساوي الامتزاز للنيتروجين عند 77 كلفن، وتحديد عدد اليود والأس الهيدروجيني عند القيمة صفر، من خلال دراسة النتائج تم إثبات المسامية الكبيرة للفحم المحضر بواسطة المسار الكيميائي الفيزيائي الذي يسمح بالانتشار الجيد للمواد الممتصة أثناء الامتزاز أحسن من المواد الماصة في الحالة الخام.

تم اختبار الممتزازات عن طريق امتزاز مادتين من صيغة الميثيلين الزرقاء وأيونات النحاس لتقييم قدرة المواد المحضرة وفعاليتها ومن حيث التكلفة. تم إجراء دراسة الامتزاز على شكل دفعات ، ودراسة تأثير العوامل المهمة التي تؤثر على الامتصاص: تأثير الأس الهيدروجيني ، وكتلة الممتزازات ، ووقت التلامس ، ودرجة الحرارة ؛ دراسة الخواص الحركية ، متساوي الامتزاز والنمذجة التي تسمح بتفسير النتائج التجريبية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل تقدير لامتصاص الميثيلين الأزرق والنحاس عن طريق الكربون المنشط OA و CA.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المخلفات الصناعية السائلة ، الممتزازات الصلبة.

Abstract

The valorization of biomass is a project of the future, as a renewable energy, as a material used in different ways and in various preparations and for the preservation of the environment; waste recovery can be exploited in different ways due to their important physical and chemical properties.

The impact of climate change affects the structure of vegetation species, which implies adapting different methods of processing, improvement and optimization to obtain an improved material. Two types of biomass have been developed and modified in order to obtain new characteristics and a new biomass structure.

This work was developed with the aim of obtaining optimized biomasses by modifying the size of the pores, which can be a very important trait, the biomasses chosen are oak fruit shell and casuarinas fruit shell, the adsorbent were used in their raw state and the activated state by a chemical agent phosphoric acid and pyrolysis, in order to compare the efficiency of the adapt biomass treatment.

Liste des figures

Figure II.1 La classification des isothermes d'adsorption [49]	33
Figure III.1 Le fruit de chêne.	46
Figure III.2 Le fruit de casuarina equisetifolia.L	48
Figure III.3 Les poudres de l'écaille de chêne à l'état brut et à l'état activé	48
Figure III.4 Les poudres de l'écaille de casuarina à l'état brut et à l'état activé.....	48
Figure III.5 L'analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys	51
Figure III.6 La représentation linéaire de l'équation du modèle BET	52
Figure III.7 L'analyseur Quantachrome Autosorb iQ-XR	54
Figure V.1 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant ON	70
Figure V.2 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote du matériau ON	71
Figure V.3 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau ON	72
Figure V.4 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant OA	73
Figure V.5 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau OA	74
Figure V.6 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau OA	75
Figure V.7 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant CN.....	75
Figure V.8 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau CN	76
Figure V.9 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau CN.....	77
Figure V.10 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant CA.....	78
Figure V.11 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau CA	79
Figure V.12 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau CA.....	80
Figure VI.1 Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	87
Figure VI.2 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	88
Figure VI.3 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	88
Figure VI.4 Représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	89

Figure VI.5 Représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	90
Figure VI.6 Représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	91
Figure VI.7 Représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	92
Figure VI.8 L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau ON. .	93
Figure VI.9 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	94
Figure VI.10 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	94
Figure VI.11 L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.	95
Figure VI.12 La représentation graphique de l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	97
Figure VI.13 L'effet de la masse d'adsorbant du matériau OA.	97
Figure VI.14 La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	98
Figure VI.15 La représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	99
Figure VI.16 La représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	99
Figure VI.17 La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	100
Figure VI.18 La représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau OA.	101
Figure VI.19 L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau OA.	102
Figure VI.20 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	103
Figure VI.21 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	104
Figure VI.22 Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.	105

Figure VI.23 La représentation graphique de l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN	106
Figure VI.24 L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.....	107
Figure VI.25 La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	107
Figure VI.26 La représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	108
Figure VI.27 La représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	109
Figure VI.28 La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	109
Figure VI.29 La représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	111
Figure VI.30 L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN.	111
Figure VI.31 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.	112
Figure VI.32 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.....	112
Figure VI.33 L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.....	113
Figure VI.34 La représentation graphique de l'effet de pH du matériau CA.....	114
Figure VI.35 L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.....	115
Figure VI.36 La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	115
Figure VI.37 La représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	116
Figure VI.38 La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	116
Figure VI.39 La représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	117
Figure VI.40 L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CA.	118

Figure VI.41 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	119
Figure VI.42 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.....	120
Figure VI.43 L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.	121

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les valeurs limites des paramètres des rejets des effluents liquides industriels [7].....	10
Tableau I.2 Des capacités d'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) et le bleu de méthylène par quelques biomasses	13
Tableau I.3 Revue de quelques travaux récents sur d'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) et le bleu de méthylène par des biomasses.....	15
Tableau II.1 les caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [18]	27
Tableau V.1 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau ON	71
Tableau V.2 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau OA.....	74
Tableau V.3 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau CN	77
Tableau V.4 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau CA	78
Tableau V.5 Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants brut et activé ON et OA.....	81
Tableau V.6 Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants brut et activé CN et CA	82
Tableau V.7 Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants activés OA et CA	82
Tableau VI.1 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	91
Tableau VI.2 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	95
Tableau VI.3 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.....	96
Tableau VI.4 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.....	101
Tableau VI.5 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.....	104
Tableau VI.6 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.....	105
Tableau VI.7 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN	110
Tableau VI.8 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN	113

Tableau VI.9 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.....	114
Tableau VI.10 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.....	117
Tableau VI.11 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.....	120
Tableau VI.12 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.....	121
Tableau VI.13 La capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux ON, OA,CN et CA.....	123
Tableau VI.14 La capacité d'adsorption du cuivre par les matériaux ON, OA, CN et CA.....	123
Tableau VI.15 La capacité d'adsorption du bleu de méthylène et le cuivre par les matériaux OA et CA.....	124

Nomenclature

q_1	la quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
q_t	la quantité adsorbée à l'instant t	mg/g
k_1	la constante de vitesse d'équilibre du pseudo-premier ordre	min ⁻¹
q_e	la quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
k	la constante de vitesse d'équilibre	mg/g/min
k_i	la constante de diffusion intraparticulaire	mg/g/min
q_e	la quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
C_0	la concentration initiale de l'adsorbât	mg/L
C_e	la concentration d'adsorbât à l'équilibre	mg/L
V	le volume de la solution	L
m	la masse de l'adsorbant	g
q_t	la quantité adsorbée à l'instant t	mg/g
q_{max}	la quantité maximale adsorbée dans les conditions déterminées	mg/g
K_L	le coefficient de Langmuir lié à l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant	L/g
C_e	la concentration à l'équilibre de soluté dans la solution	mg/L
k	la constante de Freundlich	mg/g
n	le facteur d'hétérogénéité	sans unité
R	représente la constante des gaz parfait	J/mol.K
T	représente la température absolue en Kelvin	K
ΔG°	énergie de Gibbs libre	KJ/mol
ΔH°	enthalpie libre	KJ/mol
ΔS°	entropie libre	KJ/mol.K
k_d	le coefficient de distribution	cm ³ /g
A	la densité optique ou l'absorbance à une longueur d'onde déterminée	sans unité
$\frac{I}{I_0}$	le rapport de la transmittance de la solution analysée	sans unité
ε	le coefficient d'extinction molaire	l/mol.cm
l	la longueur du trajet optique dans la solution analysée	cm
c	la concentration molaire de la solution analysée	mol/L
TG	analyse thermogravimétrique	%
DTG	analyse thermique différentielle	%/min

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une implication et une responsabilité de chaque citoyen, en association avec tous les autres responsables issus de tous les secteurs de l'activité humaine susceptibles d'émettre des polluants: les activités industrielles, les transports, les activités domestiques (chauffage en particulier), l'agriculture, la sylviculture.

A ceux-là, il faut ajouter la responsabilité législative et légale des pouvoirs publics dans leur rôle de renforcer les exigences envers les industriels : en consolidant le cadre réglementaire de réduction des émissions de pollution et en taxant les émissions polluantes afin d'inciter les industriels à utiliser des technologies moins polluantes.

Si l'on définit l'environnement par l'ensemble de la biodiversité terrestre et marine, c'est-à-dire toutes les espèces animales et végétales ainsi que les écosystèmes dans lesquels elles évoluent, l'importance de la préservation de l'environnement constitué donc des ressources naturelles indispensables à la vie de l'espèce humaine et de la Terre, apparaît dans toute sa portée.

Lorsque l'on aborde la protection et la préservation de l'environnement, la référence au « développement durable » est devenue désormais incontournable. Concrètement, le développement durable est une façon d'organiser la société de manière à lui permettre d'exister sur le long terme, ce qui implique de prendre en compte à la fois les impératifs présents mais aussi ceux du futur, comme la préservation de l'environnement et des ressources naturelles ou l'équité sociale et économique. Les enjeux environnementaux liés au développement durable ont acquis au cours des dernières décennies une importance cruciale mais aussi une visibilité croissante. Aujourd'hui, le concept de développement durable est répandu de par le monde ; il s'articule à l'échelle régionale et locale. Il vise un équilibre entre le social et l'écologique.

La promotion du développement durable dans les entreprises a donné naissance, ces dernières années, au concept de « l'écologie industrielle », définie par Robert Frosch¹ en 1995 comme « l'ensemble des pratiques destinées à réduire la pollution industrielle ».

Ainsi l'écosystème industriel peut être un véritable vecteur du développement durable et dans ce contexte l'ingénierie écologique et l'écotechnologie recommandent aux industriels de procéder à un ensemble d'opérations de rationalisation de la production. Ces sont ces impératifs liés à l'écologie industrielle et à la rationalisation des consommations énergétiques et matérielles, à la minimisation des déchets à la source, et à la réutilisation des rejets pour servir de matières premières à d'autres processus de production, qui constituent le contexte principal de notre travail.

Les rejets industriels posent un problème majeur qui menace la vie aquatique, et l'environnement. L'augmentation et la diversité des activités industrielles (textiles, métaux lourds, pesticides, rejets pharmaceutiques, ...), et le non-respect des normes de la législation des rejets des effluents amplifient le risque.

Les effluents chargés des substances telles que : les colorants, les métaux lourds, détergents, dérivés nitrés, dérivés chlorés, acides minéraux..., présentent un danger véritable sur l'environnement car ils sont persistants[1] non dégradables, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire[2], peuvent développer des maladies et des cas de toxicité[3] ou des malformations[4] et certains sont cancérigènes[5] pour l'homme, et responsables de la disparition de quelques espèces vivantes. Toutes ces nuisances, dont certaines très graves, induisent la nécessité de la prise en charge des rejets industriels et de prévoir les procédés de traitement adaptés à chaque industrie selon la nature des effluents rejetés.

L'évolution des techniques de dépollution et de traitement des eaux usées et de rejets industriels mène à trouver les plus efficaces et les moins onéreuses.

Dans ce contexte, l'adsorption est parmi les méthodes les plus fiables et les plus adaptées[6, 7] pour diminuer le taux des substances toxiques.

¹Frosch R. (1995), « L'écologie industrielle du XXe siècle », Pour la science, 217, p. 148-151.

Cependant, la mise en œuvre de l'adsorption pour une opération donnée, nécessite des adsorbants présentant des caractéristiques physico-chimiques attractives une disponibilité avérée et un coût d'exploitation convenable.

Parmi la multitude d'adsorbants existants et largement utilisés, le charbon actif [8, 9] est l'adsorbant le plus répandu à cause de son efficacité dans le domaine du traitement des eaux usées[10,11].

Parallèlement, et dans le but de trouver des alternatives au charbon activé, qui reste tout de même relativement couteux, des études ont été focalisées sur la valorisation de la biomasse[12] comme adsorbant. En effet l'utilisation de cette source de matière première pour la préparation d'adsorbants a été reconnue depuis longtemps et des domaines d'application ont été développés avec des matériaux de différentes provenances et pour différentes applications.

La production de la biomasse se caractérise par son renouvellement ; ce caractère appréciable lui confère l'intérêt des chercheurs qui œuvrent pour la mise au point d'adsorbants performants et peu onéreux tout en assurant un développement industriel durable pour la protection de l'environnement.

Plusieurs types d'adsorbants ont été utilisés à l'état brut, ou activés et leurs performances ont été testées en mesurant les différents facteurs indicatifs, dont la capacité d'adsorption, qui est le paramètre le plus sensible et susceptible d'être amélioré, la régénérabilité, et encore la sélectivité.

Notre étude est consacrée à traiter des effluents industriels par des différentes matrices solides à base de biomasse par la méthode d'adsorption. Comme effluent à traiter, le choix s'est porté sur les eaux chargées de colorants comme le bleu de méthylène et les métaux lourds comme le cuivre en utilisant plusieurs sources : les industries textiles à la ville de Tlemcen et la câblerie de la ville de Mostaganem.

L'objectif principal du travail est de réduire le taux des substances toxiques de ces substances par l'adsorption par les adsorbants élaborés par nos soins.

Les adsorbants que nous avons utilisés sont issus des biomasses constituées par les écailles de fruit de chêne et les écailles de fruit de casuarina. Ces adsorbants ont été élaborés selon des protocoles différents, puis caractérisés et mis en œuvre pour déterminer les données d'équilibre et de cinétique d'adsorption afin de déterminer les données nécessaires à l'évaluation de l'efficacité des différents types d'adsorbants

élaborés et des paramètres d'équilibre et de cinétique de transfert nécessaires au dimensionnement éventuel des contacteurs, de la modélisation ou de la simulation des procédés.

Les différents aspects de notre travail, ainsi mis en évidence, amènent à articuler ce travail autour de six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique ou l'état de l'art portant sur des différents travaux traitant des effluents, des techniques de traitement des effluents pollués et des travaux relatifs à l'utilisation de la biomasse comme matière première à la préparation d'adsorbants industriels.

Les différents aspects liés à l'adsorption ont été décrit dans le deuxième chapitre. Les méthodologies pour l'obtention des données d'adsorption d'un système adsorbant-adsorbat ont été étudiées et décrites. La modélisation des isothermes d'adsorption pour déterminer les données d'équilibre et la modélisation de la cinétique a été également présentée.

Dans le troisième chapitre, ont été décrites les techniques de caractérisation des adsorbants élaborés et utilisés. Ainsi, le but et la mise en œuvre des méthodes d'analyse thermogravimétrique et de caractérisation structurale ont été présentés, ainsi que les résultats de la détermination des propriétés physicochimiques.

Le quatrième chapitre a été consacré à la description des protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail et relatif à la mise en œuvre de l'adsorption.

Les résultats relatifs à la caractérisation des différents adsorbants utilisés ont été présentés et commentés dans le cinquième chapitre.

Le sixième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux préparés dans cette étude.

L'étude est finalisée par une conclusion générale présentant les principaux résultats ainsi que par les recommandations et les perspectives qui ont été inspirées par notre travail.

Références bibliographiques

- [1] Huynh, T.M.D, «Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique»,Thèse Doctorat,Université Paris-Est, France, 2009.
- [2] Remon, E, «Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Biologie végétale»,Thèse Doctorat,Université Jean-Monnet-Saint-Etienne, France, 2006.
- [3] Aranguren, M.M.S, «Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique», Thèse Doctorat, Université Toulouse III, France, 2008.
- [4] Ouro-Sama, K., Dheoulaba Soltoké, H., Gnandi, K., et al.: Evaluation et risques sanitaires de la bioaccumulation de métaux lourds chez des espèces halieutiques du système lagunaire togolais, *Vertigo*, 14(2), 2014.
- [5] Leone, N., Courbon, D., Ducimetiere, P., et al.: Zinc, copper, and magnesium and risks for all -cause, cancer and cardiovascular mortality, *Epidemiology*, 17(3), 2006 pp 308-314.
- [6] Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., et al.: High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, *Powder Technology*, 366, 2020 pp 239-248.
- [7] Buema, G., Harja, M., Lupu, N., et al.: Adsorption performance of modified fly ash for copper ion removal from aqueous solution, *Water*, 13(2), 2021 pp 207.
- [8] Shu, J., Cheng, S., Xia, H., et al.: Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue, *RSC Advances*, 7, 2017 pp 14395-14405.
- [9] Bayomie, O.S., Kandeel, H., Shoeib, T., et al.: Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste, *Scientific Reports*, 10(7824), 2020.
- [10] Calugaru, I.L, «Amélioration de l'efficacité du traitement du drainage minier par des matériaux naturels et résiduels modifiés», Thèse Doctorat, Université de Moncton, Canada, 2019.
- [11] Hervy, M, «Valorisation des chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de

fonctionnalisation et efficacité du traitement», Thèse Doctorat, Ecole des Mines d'Albi Carmaux, France, 2016.

- [12] Patriota, S.N., Francisco, W., Araujo, D.F., et al.: Adsorption of copper and methylene blue on an agrowaste of *Mauritia Flexuosa*, Journal of Environmental Engineering, 146(6), 2020.

Partie

théorique

Chapitre I :

Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Problématique

Le contexte de ce travail se situe dans la recherche de méthodes de réduction de la pollution par le traitement des eaux industrielles résiduaire qui sont très diverses, car issues de secteurs très différents (agroalimentaire, métallurgie, papeterie, pétrochimie, textile, mines, nucléaire etc...).

Parmi les méthodes de traitement de ces rejets industriels, l'adsorption constitue une voie intéressante, cependant, sa mise en œuvre, nécessite l'utilisation d'adsorbants performants et peu onéreux.

Plusieurs études et recherches scientifiques se sont été intéressées à l'exploitation de la biomasse comme un substitut intéressant dans différents domaines de l'activité humaine. L'utilisation de matières premières issues de la biomasse est considérée comme un choix de valeur pour l'étude et la mise en œuvre de valorisation.

Les produits agricoles ainsi que leurs déchets naturels ou issus de leur traitement, constituent une importante part de la biomasse, et c'est à ce titre que les écailles de fruit de chêne et de casuarina qui sont abondants dans la nature et donc peu onéreux, ont été abordées à travers cette étude, en vue d'être utilisés comme bioadsorbants.

L'adsorption représente une méthode simple pour l'élimination des effluents industriels y compris les métaux lourds, les colorants et les rejets des industries qui dépassent les normes législatives et provoquent une pollution des eaux qui doit être traitée afin de préserver l'environnement.

L'objectif de ce travail est donc de valoriser des déchets de biomasses forestières telles que les écailles de fruit de chêne et les écailles de fruit de casuarina, en tant qu'adsorbant des ions de cuivre Cu^{2+} et de colorant bleu de méthylène contenus dans les rejets industriels. En fait, il s'agit de valorisation d'un sous-produit végétale pour la production d'un matériau adsorbant performant.

I.2. Description des adsorbats étudiés

I.2.1 Généralités sur le cuivre

Les métaux lourds sont des éléments chimiques qui se trouvent dans la nature, dans les sols, dans les roches, dans les eaux souterraines. L'homme a contribué à l'augmentation de la quantité de ces métaux dans la nature par les différentes branches de l'activité humaine et plus particulièrement, par la production des pesticides, des insecticides, etc...

Parmi les métaux présents dans les rejets industriels, le cuivre représente une part importante. C'est l'élément chimique de numéro atomique 29, de symbole Cu et de masse atomique 63,546 g/mol. C'est un métal de couleur rouge orangé. Il est connu par sa conductivité électrique et thermique élevée qui lui permet une large utilisation. Le cuivre est insoluble dans l'eau, par contre, il est facilement dissous par les acides. Comme il s'agit d'un élément qui se trouve à l'état naturel dans la croûte terrestre, il est généralement combiné avec des sulfures et se trouve sous forme de minéraux.

Les rejets de cuivre sont principalement causés par l'activité humaine (alliages, radiateurs, échangeurs de chaleur, tuyauterie, câble électrique...).

I.2.2 Généralités sur le bleu de méthylène

Dans cette étude, le bleu de méthylène est choisi comme adsorbat, issu de l'industrie textile où il est utilisé comme colorant.

C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3S$ et de masse molaire 319,852 g/mol. C'est un colorant basique, ce colorant fait partie de la section des phénothiazines qui sont des colorants regroupant des sulfures dans leur composition. Ses qualités de colorant lui sont conférées par la présence de chromophore qui sont des groupements d'atomes dont l'absorption lumineuse cause la couleur.

Il est utilisé dans le domaine de la biologie (coloration des bactéries, marqueur pour la localisation des glandes), de textile, de géotechnique (pour déterminer la propreté d'un sol) et d'autres domaines.

I.3. L'effet néfaste du cuivre et du bleu de méthylène sur la santé humaine et sur l'environnement

L'utilisation des métaux lourds et des colorants a vu une large augmentation ces dernières années en parallèle avec l'activité humaine. Cette utilisation a engendré une exposition quotidienne à ces substances.

Par suite des transformations chimiques des métaux lourds dans les processus industriels ils deviennent nocifs et toxiques, ce qui a pour conséquence de produire des rejets industriels avec un taux élevé de toxicité.

Des traces de métaux lourds peuvent influencer les rejets, car les métaux et les colorants ont un caractère non dégradable ce qui leur donne une tendance à s'accumuler dans les organismes vivants à long terme.

L'exposition à des fortes concentrations du cuivre à long terme, provoque des maladies telles que: la maladie de Wilson [1], qui est due à l'accumulation du cuivre dans l'organisme, essentiellement le foie, le cerveau et l'œil, les syndromes de Mèkness d'un caractère neurologique accompagnés d'un changement de la texture des cheveux, l'anémie, une déminéralisation osseuse, etc...

L'accumulation du cuivre en grande concentration dans les sols, les plantes et les rejets industriels, fait disparaître plusieurs variétés de plantes[2]et quelques espèces vivantes [3,4]. En conséquence, les rejets industriels en cuivre doivent répondre à des normes qui doivent être respectées pour éviter toute sorte de pollution.

Le bleu de méthylène étant un colorant dont l'utilisation est très répandue dans différents domaines, son utilisation sans protection et l'exposition prolongée à ce colorant, causent des maladies cancérogènes [5,6], des irritations au niveau de la peau et des yeux, et des difficultés de respiration en cas d'ingestion. Le taux élevé du bleu de méthylène dans les rejets présente un danger réel pour le milieu aquatique et menace la vie des organismes. La diminution du taux de toxicité des eaux des rejets est indispensable afin de préserver les espèces vivantes, l'agriculture, et surtout la santé humaine.

Les industries doivent respecter les normes environnementales pour les rejets afin d'éviter toute accumulation de ces substances dans les effluents rejetés. Le respect de ces normes est une exigence pour l'industrie, et un avantage pour la santé publique. Le tableau I.1,

montre les concentrations des métaux lourds qui ne doivent pas être dépassées dans les rejets industriels.

Tableau I.2 : Les valeurs limites des paramètres de rejets des effluents liquides industriels [7].

Paramètre	Unité	Valeurs limites
Température	°C	30
pH	/	6,5 – 8,5
MES	mg/l	35
Azote Kjeldahl	mg/l	30
Phosphore total	mg/l	10
DCO	mg/l	120
DBO5	mg/l	35
Aluminium	mg/l	3
Substances toxiques	mg/l	0,005
Cyanures	mg/l	0,1
Fluore et composés	mg/l	15
Indice de phénol	mg/l	0,3
Hydrocarbures totaux	mg/l	10
Huiles et graisses	mg/l	20
Cadmium	mg/l	0,2
Cuivre total	mg/l	0,5
Mercure total	mg/l	0,01
Plomb total	mg/l	0,5
Chrome total	mg/l	0,5
Étain total	mg/l	2
Manganèse	mg/l	1
Nickel total	mg/l	0,5
Zinc total	mg/l	3
Fer	mg/l	3
Composés organiques chlorés	mg/l	5

I.4. Les effluents industriels

I.4.1 Définition d'un effluent industriel

Un effluent industriel est un rejet sous forme aqueuse, de nature complexe du fait qu'il contient différentes matières organiques et inorganiques issus des industries de: pétrochimie, chimie, agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, métallurgie, textile.

I.4.2 Les types des effluents industriels

Les effluents industriels peuvent être classés selon la nature de l'industrie qui les rejette. Ainsi, on peut distinguer :

- les effluents colorés issus d'industrie de textile, tannerie, ou agroalimentaire pour la coloration des quelques boissons, bonbons, production de peinture, papeterie,[8] ;
- les effluents issus de l'industrie laitière [8] ;
- les effluents issus des industries agroalimentaire y compris les produits agricoles (pesticides, insecticides, engrais...), les produits alimentaires, les produits de valorisation[9] ;
- les effluents de la galvanoplastie [10] qui sont chargés de métaux lourds ;
- les effluents issus de l'industrie pharmaceutique, cosmétique, pétrochimique chimique ;
- l'industrie des hydrocarbures, raffineries unités pétrochimiques ;
- les effluents urbains non traités[11] ;
- les effluents qui proviennent des machines, de tuyauterie, des cuves, des canalisations publiques ;
- les effluents qui proviennent des accidents des camions de transport des liquides (hydrocarbures, substances chimiques...), écoulement des bateaux de transport.

Ces effluents engendrent des matières polluantes, des substances toxiques, qui doivent être traitées rigoureusement et régulièrement.

Les procédés de traitement impliquent l'efficacité, le coût convenable, la disponibilité des moyens utilisés, et la facilité d'application.

I.4.3 Traitement des effluents industriels par adsorption

Le traitement des effluents industriels par adsorption a montré une efficacité importante. Parmi les effluents industriels les plus dangereux et toxiques sont le : plomb, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le cadmium et le zinc dû à leur vaste utilisation dans le domaine industriel. L'adsorption de ces composés sur de nombreuses matrices solides a été étudiée ; ainsi, l'adsorption du plomb a été étudiée par l'écorce de chêne [12], l'adsorption de l'arsenic [13], l'adsorption du cuivre [14], l'adsorption du cadmium [15,16], et l'adsorption du zinc [17].

I.5. Méthodes de traitement des eaux chargées de cuivre et de bleu de méthylène

La réglementation en matière de traitement des eaux usées a imposé des normes à respecter pour les rejets industriels afin de diminuer l'impact néfaste de ces substances pour cela, plusieurs méthodes de traitement ont été utilisées et adaptées parmi lesquelles :

- le traitement physico-chimique (floculation, décantation,...) : qui consiste en une séparation physique des polluants de l'eau à l'aide de réactifs chimiques en suivant différents techniques : filtre à bande, filtre à poche, filtres à presse. Ces techniques sont efficaces et éprouvés [18] mais onéreuses ;
- le traitement par électrocoagulation : c'est une technique qui est basée sur le passage d'un courant électrique à travers l'eau à traiter. Ce procédé est très performant mais coûteux et [19] ;
- le traitement à l'aide des nano-filtres : c'est une méthode de séparation membranaire, représentant un procédé fiable et coûteux ;
- le traitement biologique : qui consiste à détruire les composés organiques par des microorganismes tels que : les champignons, les bactéries. Cette technique est souvent utilisée et adoptée dans les stations d'épuration [20] ;
- l'adsorption : consiste à fixer les molécules sur la surface d'un adsorbant, cette méthode est utilisée vu sa facilité à mettre en œuvre et son prix modéré [21,22].

I.6. Revue des travaux antérieurs

L'adsorption des ions de cuivre et le bleu de méthylène a été abordée à travers plusieurs études scientifiques, le seul facteur qui diffère ces études est bien l'adsorbant utilisé. A notre connaissance, et selon les études antérieures que nous avons consultées, c'est dans notre travail que l'écaille de fruit de chêne et l'écaille de fruit de casuarina sont utilisées pour la première fois pour adsorber les ions de cuivre Cu^{2+} et le bleu de méthylène. D'après la bibliographie, les adsorbants les plus utilisés à base de chêne et de casuarina sont les sciures [23,24], les coquilles [25], les écorces, [26] et les aiguilles [27].

Le tableau I.3 représente quelques adsorbants utilisés à base de biomasse pour la rétention des ions de cuivre et du bleu de méthylène.

Tableau I.4 : Les capacités d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par quelques biomasses.

Espèce	Biomasse	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références
Cu^{2+}	Sciure de hêtre	30	[28]
	Fibre de coton ammoniée	17	[29]
	Jatropha curcas L	12	[30]
	Algue rouge (<i>Gracilaria changii</i>)	21	[31]
	Théobroma cacao	62	[32]
Bleu de méthylène	Écorce d'Eucalyptus (<i>sheathiana</i>)	205	[33]
	Coquilles d'huile	24	[34]
	Feuilles de noix de coco	149	[35]
	Mousse d'eau douce (<i>Vesicularia Dubyana</i>)	229	[36]
	Déchet d'arbre d'olives	129	[37]
	Compost de déchet d'arbre d'olive	250	[38]

L'adsorption a été mis en œuvre en utilisant des biomasses à l'état brut [39] comme elle a été également développée en améliorant les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants issus de la biomasse, par différents modes d'activation ou traitement, comme :

- le traitement chimique par des acides (dont les plus utilisés sont : l'acide phosphorique H_3PO_4 [40]) qui a prouvé son efficacité en matière de développement

des pores d'un matériau à base de biomasse, l'acide sulfurique H_2SO_4 [41], et des bases (telles que : hydroxyde de potassium KOH [42], ou encore par d'autres solvants et solutions ;

- le traitement par voie hydrothermale[43];
- l'activation à haute température dans des fours sous atmosphère d'air ou d'azote N_2 [44] ;
- la combinaison de traitement chimique et physique[45].

Le mode de préparation d'un adsorbant est déterminant pour produire un matériau avec une efficacité importante et une capacité d'adsorption élevée.

La préparation des biomasses est basée sur l'activation par l'acide phosphorique qui a prouvé une efficacité significative dans le développement de la porosité du matériau, ainsi que sur l'activation à température élevée qui permet d'obtenir un matériau avec des propriétés physico-chimiques importantes.

L'adsorption du cuivre [46] et du bleu de méthylène [47] généralement réalisée à température ambiante qui est celle des rejets industriels.

L'étude des équilibres de l'adsorption du cuivre[48] et du bleu de méthylène[49] par les matériaux issus de biomasse a montré qu'il s'agit d'une adsorption monocouche qui s'accorde au modèle d'isotherme de Langmuir.

La cinétique d'adsorption du cuivre[50] et du bleu de méthylène[51] a été bien décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

Le tableau I.3 présente un résumé de résultats obtenus lors des études les plus récentes sur l'adsorption du cuivre et le bleu de méthylène par des adsorbants issus de biomasse.

Tableau L3 : Revue de travaux sur l'adsorption du cuivre et du bleu de méthylène par des biomasses.

Adsorbant	Adsorbant	Conditions opératoires*	Modèle d'équilibre	Modèle Cinétique	Auteur et référence
Les ions de cuivre Cu^{2+}	Sciure	pH=7 m=1 g t=50 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Fathy El-Saied A et al [52]
	Algue	min pH=4,4 m=2 g t=60 min	Langmuir	Pseudo Deuxième ordre	AlinaRoxanaLucaci et al [53]
	Mutant <i>Aspergillus nidulans</i>	pH=5 m=0,3 g t=240 min	Langmuir	Pseudo Deuxième ordre	Ailton Guilherme RissoniToledo et al [54]
	Poudre de fruit de casuarina	pH=5 m=10 g t=120 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	RamyasPrasanthi Mokkapati et al[55]
	Biomasse de frêne	pH=6 m=2 g t=120 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Lei Xu et al[56]
	<i>Prunus dulcis</i>	pH=5 m=0,3 g t=60 min		Pseudo-deuxième ordre	SayiterYildiz[57]
Bleu de méthylène	Drèche de soja	pH=7 m=0,025 g t=120 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Zhiwei Ying et al [58]
	Sciure de palmier eucalyptus citron aigre	pH=8 m=2 g t=120 min	Langmuir	Pseudo-premier ordre	Hossein Esmaeili et al[59]
	<i>Elaeisguineensis</i>	pH=7 m=0,05 g t=180 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Araujo, L.K.F et al[60]
	Grains de cumain	pH=4,8 m=0,1 g t=30 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Patience MapuleThabede et al[61]
	Coquilles de grains d'archidendron jiringa	pH=7 m=12 g t=60 min	Langmuir	Pseudo-deuxième ordre	Sarah NadiraHurairah et al [62]
	Grains de chêne	pH=11 m=2 g t=120 min	Langmuir	Non étudiée	Sayed Abbas Borghei et al [63]
	L'huile de déchet de palmier	pH=2 m=2 g t=90 min	Freundlich	Pseud-deuxième ordre	LavanaBaloo et al [64]
	(pH, dose d'adsorbant (m), temps de contact t)				

I.7. Conclusion

La rétention des métaux lourds et des colorants a été réalisée par plusieurs procédés. La fiabilité d'une technique, ou d'un matériau utilisé pour le traitement reste limitée par le coût, la mise en œuvre et la disponibilité.

L'adsorption est une méthode simple à mettre en œuvre, qui nécessite un matériau qui doit répondre à des critères d'efficacité, de disponibilité, et de régénéralité.

Le coût et l'impact sur l'environnement de cette technique de séparation en font également un choix très attractif.

Références bibliographiques

- [1] Poujois, A., Chaine, P et Woimant, F.: Wilson's disease 2018, *Pratique neurologique-FMC*, 9(3), 2018 pp 173-185.
- [2] Kallqvist, T et Meadows, B.S.: The toxic effect of copper on algae and rotifers from a soda lake (Lake Nakuru, East Africa), *Water Research*, 12(10), 1987 pp 771-775.
- [3] Nongrum, N.A et Syiem, M.B.: Effect of copper Ion (Cu^{2+}) on the physiological and biochemical activities of the cyanobacterium *Nostoc ANTH*, *Environmental Engineering Research*, 17, 2012 pp 63-67.
- [4] Giangregorio, N., Tonazzi, A., Console, L., et al.: Effect of copper on the mitochondrial carnitine/acylcarnitine carrier via interaction with Cys136 and Cys155. Possible implications in pathophysiology, *Molecules*, 25, 2020 pp 820.
- [5] Auerbach, S.S., Bristol, D.W., Peckham, J.C., et al.: Toxicity and carcinogenicity studies of methylene blue trihydrate in F344N rats and B6C3F1 mice, *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 2010 pp 169-177.
- [6] Gillman, P.K.: CNS Toxicity Involving Methylene Blue: The exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity, *Journal of Psychopharmacology*, 25(3), 2011 pp 429-436.
- [7] Azouaou, N, «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux», Thèse Doctorat, Université Houari Boumediene, Algérie 2012.
- [8] Djelal, H., Rigail, M et Boyer, L.: Les effluents industriels et leur traitement, *Management et Avenir*, 20(6), 2008 pp 275-288.
- [9] Clearly, D.F.R et De Vantier, L.: Industrial and agricultural effluents and oil spills, *Encyclopedia of Environmental Health*, 3, 2019.
- [10] Sivasubramanian, V.: Phycoremediation and business prospects, *Bioremediation and Bioeconomy*, 2016.

- [11] Duarte, R.M et Val, A.L.: Water-related problem with special referenc to global climate change in brazil, *Water Conservation and Wastewater Treatment in BRICS Nations*, 2020.
- [12] Astier, C, «Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voie chimique et biologique», Thèse Doctorat, Université de Limoges, France, 2010.
- [13] Lenoble, V, «Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants», Thèse Doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [14] Lenoir, T, «Mécanisme de rétention du cuivre dans les sols: évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques», Thèse Doctorat, Université de Grenoble, France, 2011.
- [15] Zhu, Z., Huang, Y., Zha, J., et al.: Emission and retention of cadmium during the combution of contaminated biomass with mineral additives, *Energy Fuels*, 33(12), 2019 pp 12508-12517.
- [16] Dominguez, M.T., Madrid, F., Maranon, T., et al.: Cadmium availability in soil and retention in oak roots: potential for phytostabilization, *Chemosphere*, 76(4), 2009 pp 480-6.
- [17] Samara, T., Spanos, L., Platis, P., et al.: Heavy metal retention by different forest species used for restoration of post-mining landscapes, N. Greece, *Sustainability*, 12, 2020 pp 4453.
- [18] Madsen, H.T.: Membrane Filtration in Water Treatment: Removal of micropollutants, *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*, 2014 pp 199-248.
- [19] Devesa-Rey, R., Gonzalez-Aller, J.D et Urrejola, S.: Analysis of biomaterials as green coagulants to control suspended solids for surface water treatment, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9, 17(5), 2020 pp 1777.

- [20] Ben mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., et al.: Textile dye as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Science*, 24(3), 2011 pp 193-327.
- [21] Renu., Agarwal, M et Singh, K.: Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2017 pp 387-419.
- [22] Villabona-Ortiz, A., Tejada-Tovar, C., Herrea-Barros, A., et al.: Preparation of biosorbents from corn residual biomass and its application for Cr (VI) uptake, *Contemporary Engineering Sciences*, 11(29), 2018 pp 1401-1409.
- [23] Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., et al.: Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purpose: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 2018 pp 702-712.
- [24] Scibzn, M., Klasnja, M.: Study of the Adsorption of Copper (II) Ions from Water onto Wood Sawdust, Pulp and Lignin, *Adsorption Science and Technology*, 22(3), 2004.
- [25] Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., et al.: Heavy metal adsorption by modified oak sawdust thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 2007 pp 77-85.
- [26] Al-Asheh, S., Banat, F., Saeidi, R., et al.: Adsorption of pollutants from aqueous solutions using activated and non-activated oak shells: parametric and fractional factorial design study. Part II. Removal of phenol and dyes, *Adsorption Science and Technology*, 21(2), 2003.
- [27] Mohan, S et Sumitha, K.: Removal of Cu (II) by adsorption using *Casuarina Equisetifolia* bark, *Environmental Engineering Science*, 25(4), 2008 pp 497-506.
- [28] Dahri, M.K., Kooh, M.R.R et Lim, L.B.L.: Application of *casuarina Equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution, *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 2015 pp 1253-1263.

- [29] Witek-Krowiak, A.: Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: Biosorption and desorption studies, *European Journal of Wood and Wood Products*, 71, 2013 pp 227-236.
- [30] Zang, C., Ren, Y., Wang, F., et al.: Adsorption of Cu (II) from aqueous solutions by ammoniated cotton fiber, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 11(4), 2016 pp 236-257.
- [31] Nacke, H., Gonçalves, A.S., Compagnolo, M.A., et al.: Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by *Jatropha Curcas* L. as biosorbent, *Open Chemistry*, 14, 2016 pp 103-117
- [32] Isam, M., Baloo, L., Kutty, S.R.M et Yavari, S.: Optimization and modeling of Pb (II) and Cu (II) biosorption onto red algae (*Gracilaria Changii*) by using response surface methodology, *Water*, 11(11), 2019 pp 2325.
- [33] Ajifack, D.L., Ghogomu, J.N., Noufame, T.D., et al.: Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solution onto chemically prepared activated carbon from *Theobroma cacao*, *British Journal of Applied Science and Technology*, 4(36), 2014 pp 5021 – 5044.
- [34] Afroze, S., Kanti Sen, T., Ang, M., et al.: Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus Sheathiana* bark: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism, *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 2015 pp 5858-5878.
- [35] Liu, J., Li, E., You, X., et al.: Adsorption of methylene blue on an agro-waste oil tea, shell with and without fungal treatment, *Scientific Reports*, 5(6), 2016 pp 38450.
- [36] Jawad, A.H., Abd Rachid, R., Mohd Ishak, et al.: Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 57(52), 2016 pp 25194-25206.

- [37] Pipiska, M., Valica, M., Partelova, D., et al.: Removal of synthetic dyes by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia Dubyana*: A batch biosorption Study, *Environments*, 5(1), 2018 pp 10.
- [38] Anastopoulos, L., Margiotoudis, L et Massas, L.: The use of olive tree pruning waste compost to sequester methylene blue dye from aqueous solution, *International Journal of Phytoremediation*, 20(8), 2018 pp 831-838.
- [39] Kim, T.Y., Park, S.K., Cho, S.Y., et al.: Adsorption of heavy metals by brewery biomass, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (1), 2005 pp 91-98.
- [40] Badri, N., Zbair, M., Sahibed-Dine, A., et al.: Adsorption of cationic dyes by waste biomass treated by phosphoric acid, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 9(6), 2018 pp 1636-1644.
- [41] Ranganathan, K.: Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves, *Bioresource Technology*, 73(2), 2000 pp 99-103.
- [42] Supriya, S., Palanisamy, P.N et Shanthi, P.: Preparation and Characterization of Activated Carbon from *Casuarina* for the Removal of Dyes from Textile Wastewater, *International Journal of ChemTech Research*, 6(7), 2014 pp 3635-3641.
- [43] Guillot, M, «Etude du traitement de la biomasse par voie hydrothermale pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée», Thèse Doctorat, Université de Montpellier II, France, 2014.
- [44] Ulusal, A., Apaydin Varol, E., Bruckman, V.J., et al.: Opportunity for sustainable biomass valorization to produce biochar for improving soil characteristic, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 2021 pp 1041-1051.
- [45] Cevallos Toledo, R.B., Aragón-Tobar, C.F., Gámez, C.F., et al.: Reactivation Process of Activated Carbons: Effect on the Mechanical and Adsorptive Properties, *Molecules*, 25, 2020 pp 1681.

- [46] Dulla, J.B., Tamana, M.R., Boddu, S., et al. : Biosorption of copper (II) onto spent biomass of *Gelidiella acerosa* (brown marine algae) : optimization and kinetic studies, *Applied Water Science*, 10,56, 2020.
- [47] Afroze, S., Kanti Sen, T., Ang, M., et al.: Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism, *Desalination and Water Treatment*, 2015.
- [48] Prapti, U., Shah., Nirav, P., et al.: Adsorption of Copper from an Aqueous Solution by Chemically Modified Cassava Starch, *Journal of Material and Environment Science*, 6 (9), 2015 pp 2573-2582.
- [49] Pathania, D., Sharma, S et Singh, P.: Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus caribaea*, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 2017 pp 1445-1451.
- [50] Vunain, E., Kenneth, D et Biswick, T.: Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H_3PO_4 , activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies, *Applied Water and Science*, 7, 2017 pp 4301-4319.
- [51] Li, D., Yan, J., Liu, Z., et al.: Adsorption kinetic studies for removal of methylene blue using activated carbon prepared from sugar beet pulp, *International Journal Environmental Science and Technology*, 13, 2016 pp 1815–1822.
- [52] Fathy El-Saied, A., Saeyda Abo-Elenan, A et Fathia El-shinawy H.: Removal of Lead and Copper Ions from Polluted Aqueous Solutions using Nano-Sawdust Particles, *International Journal of Waste Resources*,7(4),2017.
- [53] Lucaci, A.R., Bulgariu, D., Popescu, M.C., et al.: Adsorption of Cu(II) ions on adsorbent materials obtained from marine red algae *Callithamnion corymbosum* sp, *Water*, 12, 2020 pp 372.
- [54] Toledo, A.G.R., A,drade, J.C.R., Palmieri, M.C., et al.: Innovative method for encapsulating highly pigmented biomass from *Aspergillus nidulans* mutant for copper ions removal and recovery,*PLoS ONE*, 16(11), 2021.

- [55] Mokkaḡati, R.P., Mokkaḡati, J et Ratnakaram, V.N.: Kinetic, isotherm, thermodynamics investigation on adsorption of divalent copper using agro-waste biomaterials, *Musa acuminata*, *casuarinas equistifolia L.* and *sorghum bicolor*, *Polich Journal of Chemical Technology*, 18(2), 2016 pp 68-77.
- [56] Xu, L., Cui, H., Zheng, X., et al. : Adsorption of Cu²⁺ to biomass ash its modified product, *Water Science and Technology*, 1, 2018 pp 115-125.
- [56] Yilidiz, S.: Kinetic and isotherm analysis of Cu(II) adsorption onto almond shell(*Prunus dulcis*), *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24(1), 2017 pp 87-106.
- [57] Ying, Z., Chen, X., Li, H., et al. : Efficient adsorption of methylene blue by porous biochar derived from soybean dreg using a one-pot synthesis method, *Molecules*, 26, 2021 pp 661.
- [58] Ying, Z., Huang, L., Ji, L., et al.: Efficient removal of methylene blue from aqueous solution using a high specific surface area porous carbon derived from soyben dreg, *Material Basel*, 14(7), 2021 pp 1754.
- [59] Esmaeili, H et Foroutan, R.: Adsorptive behavior of methylene blue onto sawdust of sour lemon, date palm and eucalyptus as agricultural wastes, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(7), 2019 pp 990-999.
- [60] Araujo, L.K.F., Albuquerque, A.A., Ramos, W.C.O., et al.: Elaeisguineensis-activated carbon for methylene blue removal: adsorption capacity and optimization using CCD RSM, *Environment Dev Sustainable*, 23, 2021 pp 11732-11750.
- [61] Thabede, P.M., Shooto, N.D et Naidoo, E.:Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds, *South African journal of Chemical Engineering*, 33, 2020 pp 39-50.
- [62] Hurairah, S.N., Lajis, N.M et Halim, A.A.: Methylene blue removal from aqueous solution by adsorption on archidendron jiringa seed shells, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 8(2), 2020 pp 128-143.

- [63] Borghei, S.A., Zare, M.H., Ahmadi, M., et al.: Synthesis of mutli-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode, *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (2), 2021 pp 102958.
- [64] Baloo, L., Hasnainlsa, H., Sapari, B., et al.: Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons, *Alexandria Engineering Journal*, 60(6), 2021 pp 5611-5629.

Chapitre II :

Adsorption

Chapitre II : Adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est fréquemment utilisée pour la rétention des substances toxiques, car elle représente un choix très intéressant industriellement; vu la facilité de sa mise en œuvre et la diversité des matériaux utilisés pour adsorber les contaminants chimiques dans les eaux. Ainsi des résultats satisfaisants ont été obtenus au cours des études réalisées dans ce contexte. L'efficacité d'un tel procédé de traitement est reliée aux caractéristiques des adsorbants utilisés et aux conditions optimales lors de la mise en œuvre.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation basée sur des phénomènes de surfaces, elle permet le transfert entre un fluide et un solide. Les molécules se fixent sur la surface solide par des forces de Van Der Waals dans le cas d'une adsorption physique ou par liaison, dans le cas d'une adsorption de type chimique. La diffusion de molécules retenue à l'intérieur du solide nécessite une surface spécifique et un volume poreux importants pour les matériaux utilisés [1]. On appelle adsorbat la substance à retenir et adsorbant la matrice ou le solide qui fixe les molécules de l'adsorbat sur sa surface.

II.3. Les modes d'adsorption

L'adsorption est basée sur l'interaction entre la surface d'un adsorbant et le fluide adsorbé. En effet différents processus peuvent intervenir, des liaisons de Van Der Waals, des liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Selon la nature de ces interactions, deux types d'adsorption peuvent être distingués.

II.3.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique est appelée aussi physisorption, elle intervient par des forces faibles du type Van Der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbât. Cette action est généralement réversible [2]. Ce type de rétention ne nécessite pas une énergie importante.

II.3.2 L'adsorption chimique

La chimisorption est une réaction chimique qui est due à des interactions chimiques et fait intervenir des liaisons importantes lors de l'adsorption. Une grande énergie d'activation de l'ordre de 40 kJ/mol ou plus est nécessaire afin de former ces liaisons chimiques[3].

L'adsorption chimique est souvent une réaction lente car elle nécessite beaucoup d'énergie et elle peut être réversible ou irréversible.

II.4. L'adsorption des métaux lourds et des colorants

L'adsorption des métaux lourds et des colorants s'est développée en de diminuer l'impact néfaste des métaux et des colorants dans les rejets.

Les traces des métaux lourds se trouvent à l'état naturel dans l'environnement et ils sont utiles pour la vie des êtres vivants mais leur présence à des concentrations élevées provoque des problèmes à long terme. Parmi les traces des métaux les plus fréquents dans les rejets sont: le cuivre[4], le mercure [5], le cadmium[6], le nickel[7], l'arsenic[8], le chrome et le plomb[9].

Depuis des siècles l'homme a utilisé les colorants en les produisant à partir de son environnement en général, des plantes, des légumes, des fruits tels que: menthe, carotte, poivron rouge etc...Avec l'évolution scientifique et le développement industriel, l'obtention des colorants devient plus compliquée par la synthèse en faisant appel à plusieurs substances dont par la suite, la présence dans l'eau en grande concentration menace la vie aquatique et cause des problèmes environnementaux.

La présence des colorants dans les eaux de rejets est généralement causée par les industries textiles.

L'élimination des colorants par adsorption s'est adaptée avec variation d'adsorbant, la biomasse a approuvé des bons résultats pour la rétention des colorants, dans ce cas étudié le colorant est le bleu de méthylène [11,12,13].

I.5. Les adsorbants

L'application de l'adsorption à l'échelle industrielle nécessite de plus en plus d'adsorbants qui doivent répondre à des critères environnementaux, économique tout en étant efficaces.

Le charbon actif issu de la biomasse s'est bien développé et a connu une large utilisation. D'après notre étude, les adsorbants les plus utilisés pour l'adsorption des métaux lourds et les colorants sont:

II.5.1 Le charbon actif

Le charbon actif qui est un adsorbant connu par sa microporosité élevée. Le charbon issu à partir de biomasse est un choix très intéressant [14,15], notamment par l'utilisation de méthodes de préparation améliorées afin d'obtenir un matériau adsorbant efficace.

Le charbon actif peut se trouver à l'état poudre, de diamètre compris entre 1 et 100 μm ; le charbon en poudre permet la diffusion rapide d'effluent au sein des particules d'adsorbant[16]. Le charbon actif en grains dont le diamètre des pores est supérieur à 1mm se caractérise par un processus d'adsorption lent dû à la diminution de la surface interne et la difficulté de la diffusion des substances liquides à l'intérieur de l'adsorbant. Selon la classification de l'Union International de la Chimie Pure et Appliquée (I. U. P. A. C)[17] ; les pores existent en trois classes :

- les macropores de diamètre supérieur à 500 \AA ;
- et les mésopores, de diamètre compris entre 20 et 500 \AA ;
- les micropores, de diamètre inférieur à 20 \AA .

Le tableau I.1 suivant montre un exemple des caractéristiques du charbon activé.

Tableau II.1 Les caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [18].

Classe des pores → Caractéristiques↓	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (\AA)	>1000	100-1000	20-100
Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,2- 0,8	0,02-0,1	0,2-0,6
Aire massique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	0,5-2	20-70	400-1500

Ce sont les micropores qui jouent un rôle important dans l'augmentation de la surface spécifique et par conséquent favorisent le processus d'adsorption.

Le mode de préparation d'un charbon actif est très important pour améliorer ses caractéristiques.

II.5.2 Les zéolithes

La découverte de zéolithe a été réalisée en 1756 par le minéralogiste Baron Cronstedt[19]. Les zéolithes font partie de la famille des minéraux aluminosilicates sous forme de cristaux

microporeux. Leur structure représente un arrangement tridimensionnel des tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 [20]. L'adsorption des métaux lourds et des colorants par les zéolithes tels que : les ions de cuivre et le bleu de méthylène a été étudiée et appliquée vu la performance des zéolithes pour la rétention des substances toxiques des effluents, et cela est rapporté par plusieurs études[21,22,23,24]. Généralement les zéolithes sont utilisées pour le piégeage des gaz, et la déshydratation.

II.5.3 le gel de silice

Le gel de silice est constitué d'hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$. Il est souvent utilisé comme adsorbant dû à la porosité et la variété des structures qu'il représente[25]. Quelques études ont été consacrées à l'adsorption par le gel de silice [26,27].

II.5.4 La biomasse

II.5.4.1 La définition de la biomasse

La biomasse représente tout résidu alimentaire (écorce, feuille, écaille, noyau, aiguille, cadavres des animaux, bactérie, champignon ...), elle peut être solide tel que : les sciures, granulés de bois, liquide comme les biofuels, les huiles ou gaz tel que : biogaz.

La biomasse est une source d'énergie renouvelable et permet la bonne gestion des déchets.

II.5.4.2 La constitution de la biomasse

La biomasse végétale est composée généralement du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène, et d'azote et d'autres éléments chimiques selon la culture de cette dernière. La grande partie de biomasse est constituée de: cellulose, hémicellulose, et de la lignine [28]:

- La cellulose : ce sont des polysaccharides composés d'unités D-glucose reliés entre eux par des liaisons β 1-4, au sein de cette chaîne linéaire de glucose, il existe plusieurs liaisons d'hydrogène qui donnent une stabilité thermique à la cellulose;
- L'hémicellulose : ce sont des polysaccharides ramifiés composés de plusieurs unités monosaccharidiques;
- La lignine : est un polymère ramifié composé d'unités phénylpropanes reliés par des liaisons de types ester, carbone-carbone et éther.

II.5.4.3 L'utilisation de la biomasse

L'utilisation de la biomasse est de plus en plus recommandée dans plusieurs procédés industriels grâce aux caractéristiques qu'elle représente et la facilité pour son stockage. L'application de la biomasse diffère selon les besoins :

- elle est considérée comme une source énergétique importante dans les centrales d'énergies [29];
- la biomasse est un vecteur important pour l'extraction des huiles, qui interviennent dans la préparation des produits cosmétiques [30], des huiles-bio [31];
- la production des biocarburants[32];
- le revêtement et films d'emballage [33], et d'autres applications.

L'abondance, le caractère écologique vis-à-vis de l'environnement et l'efficacité des différentes biomasses étudiées [34,35,36] ont mis en valeur cette ressource naturelle et favorisent son exploitation dans le domaine de traitement des eaux ainsi que pour d'autres applications.

II.5.5 Les polymères

Le polymère est un enchainement de monomères reliés par des liaisons covalentes de forte énergie. L'identification polymère est donnée en 1866 par Berthelot [37]. Les polymères deviennent un choix primordial dans les recherches et les sciences exactes. L'adsorption par les polymères s'est bien développée par la synthèse de polymères à base de biomasse[38,39].

II.5.6 Les alumines activées

Les alumines activées sont classées comme des bons adsorbants grâce à leur surface spécifique élevée et leur porosité importante. L'utilisation des alumines activées dans un procédé d'adsorption est souvent appliquée [40,41] et à l'échelle industrielle, elles sont aussi destinées à être utilisés comme catalyseurs.

II.5.7 Les argiles activées

L'argile est une matière naturelle dont sa constitution majeure est à base de silicate hydraté. L'argile a connu une utilisation comme catalyseur, adsorbant, anticorrosif. Grâce à

sa capacité de fixer les minéraux, l'argile, à l'état naturel ou activé, a été largement utilisé pour le traitement des eaux usées [42,43].

Le choix d'un adsorbant est lié à son coût et à son abondance dans la nature, et également aux résultats des études sur son efficacité et ses performances, en vue de disposer d'un matériau qui répondra aux besoins en matière de protection de l'environnement. Les adsorbants issus de la biomasse demeurent un choix véritable.

I.6. La cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique lors de la mise en œuvre d'une adsorption, permet de suivre l'évolution des compositions au sein de l'effluent et de l'adsorbant et permet ainsi d'estimer la quantité adsorbée en fonction du temps. La cinétique peut donner des informations sur le mécanisme du processus d'adsorption [44].

II.6.1 Les modèles théoriques de la cinétique d'adsorption

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption et parmi ces modèles, certains se sont avérés plus adaptés pour décrire la cinétique d'adsorption des adsorbants issus de la biomasse. Parmi ces modèles, on peut citer :

II.6.1.1. Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren[45]

Le modèle du pseudo premier ordre assume que la quantité adsorbée d'une substance est proportionnelle aux nombres de sites actifs de l'adsorbant. La différence de la quantité adsorbée à l'équilibre et à un temps défini est déterminée par la vitesse d'adsorption ; le modèle pseudo-premier ordre décrit le phénomène d'adsorption à l'interface solide/liquide basée sur la capacité d'adsorption. Ce modèle est exprimé par l'équation linéaire comme suit :

$$\log(q_1 - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{II.(1)}$$

avec :

q_1 : la quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en (mg/g),

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t exprimée en (mg/g),

k_1 : la constante de vitesse d'équilibre du pseudo-premier ordre exprimée en (min^{-1}).

II.6.1.2. Le modèle du pseudo-deuxième ordre

Le modèle du pseudo-deuxième ordre est un modèle repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est limitée par des réactions chimiques impliquant des forces de valences résultants d'un échange d'électron entre l'adsorbat et les sites de l'adsorbat. Le taux d'adsorption dépend de la capacité d'adsorption et non pas sur la concentration de l'adsorbat. Ce modèle est exprimé par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{II. (2)}$$

avec :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en (mg/g),

k : la constante de vitesse d'équilibre exprimée en (mg/g/min).

II.6.1.3. Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de la diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris décrit les étapes de la diffusion de l'adsorbat à travers la surface et au sein des sites d'adsorbant selon des étapes :

- La diffusion de la molécule dans la phase liquide à la surface de l'adsorbant, nommé par le transfert externe ;
- Le transport des molécules de l'adsorbat au sein des sites de l'adsorbant, nommé par la diffusion interne ;
- L'adsorption à la surface interne des sites actifs de l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par l'équation de Weber et Morris suivante

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad \text{II. (3)}$$

avec :

k_i : la constante de diffusion intraparticulaire exprimée en (mg/g/min).

Les modèles de cinétique évaluent les vitesses de rétention d'adsorbât, ce qui permet de déterminer le mécanisme de l'adsorption [46].

II.7. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprimée, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration du fluide ou phase à adsorber.

II.7.1 La présentation d'une isotherme

Lorsque le phénomène d'adsorption s'établit entre un adsorbant et adsorbât, l'interaction entre les deux est décrite par une isotherme d'adsorption. L'isotherme est représentée par une courbe dont les variables sont la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration (C_e) de l'adsorbât dans la solution aqueuse à une température constante [47].

La quantité adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \text{II. (4)}$$

avec :

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- C_0 : la concentration initiale de l'adsorbât (mg/L),
- C_e : la concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L),
- V : le volume de la solution (L),
- m : la masse de l'adsorbant (g).

II.7.2 La classification des isothermes

Le processus d'adsorption est différent d'un cas à un autre, selon la nature de l'adsorbant, de l'adsorbât, et des conditions opératoires qui influent sur l'allure de l'isotherme.

Les isothermes peuvent être classées selon l'IUPAC. Elles sont représentées par des modèles mathématiques. Sur la figure II.1, nous présentons les différents types d'isothermes :

- Des isothermes du type I, ce type d'isotherme est caractérisé par l'adsorption des composés microporeux dont l'adsorption est monocouche[48].
- Des isothermes de type II décrit l'adsorption des composés non poreux, adsorption multicouche.
- Des isothermes du type III, caractérisées l'adsorption des composés peu poreux.

- Des isothermes du type IV, décrit l'adsorption des composés mésoporeux, désignée par une adsorption multicouche.
- Des isothermes du type V, similaire au type III, qui résulte à des faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Des isothermes du type VI, caractérisée par des évolutions successives qui traduisent l'énergie d'adsorption à chaque couche.

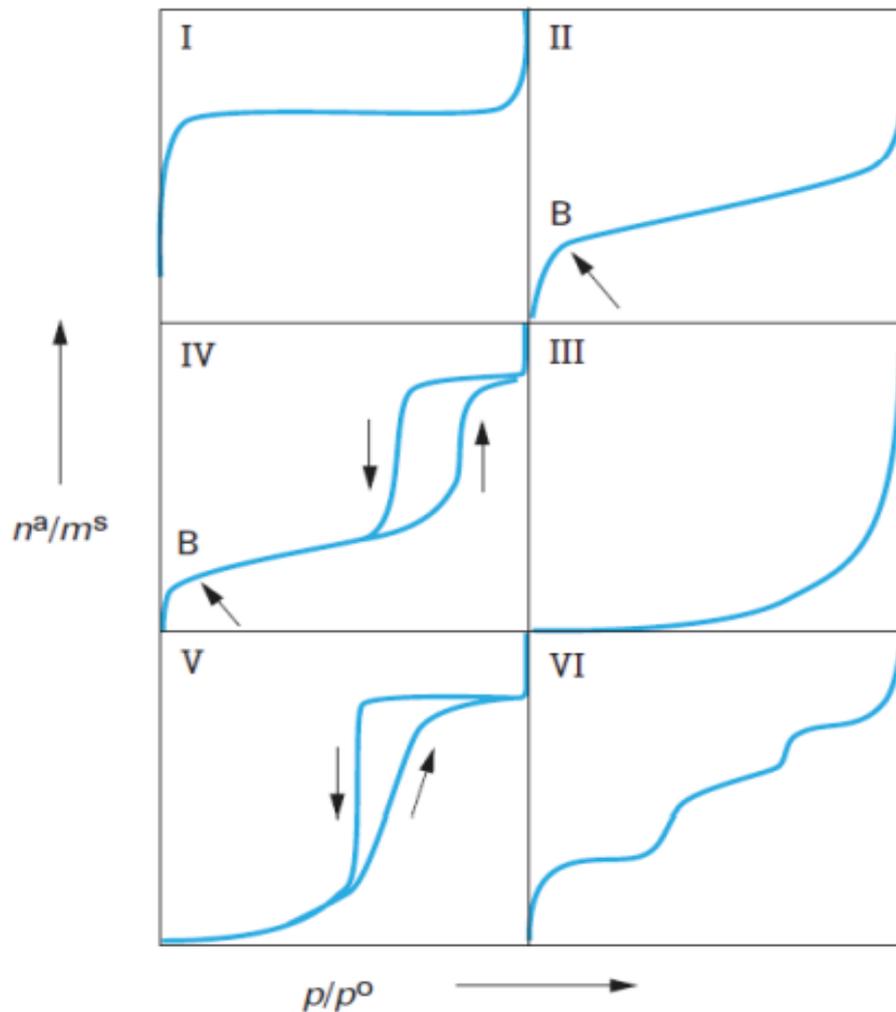


Figure II.1 La classification des isothermes d'adsorption [48].

II.7.3 Les modèles théoriques des isothermes

D'après des études menées dans le contexte de l'adsorption par adsorbants issus de la biomasse, deux modèles d'isotherme ont été parmi les plus appliqués et ont données des résultats intéressants [49,50]:

II.7.3.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle considère que l'adsorption se fait par monocouche sur des sites d'adsorption identiques ; il assume que tous les sites d'adsorption sont uniformes, c'est à dire que la chaleur d'adsorption est constante Le modèle assume également que lorsqu'une molécule d'adsorbât réagit avec un site actif, il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. L'équation de Langmuir [51] est donnée l'expression suivante :

$$q_t = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{II. (5)}$$

avec :

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t exprimée en (mg/g)

q_{max} : la quantité maximale adsorbée dans les conditions déterminées, exprimée en (mg/g)

K_L : le coefficient de Langmuir lié à l'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant (L/g).

C_e : la concentration à l'équilibre de soluté dans la solution, exprimée en (mg/L)

Pour tester l'application du modèle de Langmuir, à des données expérimentales, l'équation de Langmuir est linéarisée ; ce qui permet également de déduire les constantes du modèle :

$$\frac{C_e}{q_t} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \text{II. (6)}$$

II.7.3.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle intervient dans le cas des concentrations de soluté plus faibles, il est donné par l'équation suivante [52]:

$$q_t = K_f C_e^{(1/n)} \text{II. (7)}$$

avec :

k : la constante de Freundlich, exprimé en (mg/g),

n : le facteur d'hétérogénéité.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'expression suivante :

$$\ln q_t = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{II. (8)}$$

II.8. Les facteurs affectant l'adsorption

Comme tout processus physicochimique, l'adsorption est influencée par plusieurs paramètres qui contrôlent son évolution[53]. Parmi ces paramètres opératoires, les plus importants sont décrit, ci-dessous.

II.8.1 Les propriétés de l'adsorbat

- la nature de l'adsorbat : plus l'affinité entre la substance adsorbée et la surface adsorbante est forte plus le taux d'adsorption est élevé ;
- la concentration de l'adsorbat : à des faibles concentrations, le phénomène d'adsorption obéit à une isotherme de Freundlich ;
- la température : c'est un facteur important notamment dans le cas de la chimisorption qui met en jeu des énergies plus importantes.

II.8.2. Les propriétés de l'adsorbant

La qualité d'un adsorbant est jugée en fonction de sa capacité d'adsorption, pour cela la détermination de la quantité maximale d'adsorption doit être déterminée. Un adsorbant efficace est caractérisé par une capacité d'adsorption élevée.

L'efficacité d'un adsorbant dépend de ses propriétés physico-chimiques ainsi que d'autres critères structuraux et de texture dont la modification permettrait d'améliorer les performances de l'adsorbant. Parmi les propriétés de l'adsorbant, on peut citer :

- la porosité de l'adsorbant : plus les pores sont larges, plus qu'il y aura une bonne diffusion des substances piégées, la porosité affecte fortement le phénomène d'adsorption [2] ;
- la nature chimique et la morphologie de l'adsorbant : la présence des fonctions oxygénées à la surface d'un solide caractérise les propriétés acido-basiques de ce dernier, la surface spécifique, le volume poreux,

- la capacité d'adsorption : qui peut être influencée par la porosité de l'adsorbant. Plus le matériau est poreux plus la surface spécifique est grande et plus la quantité adsorbée est grande et par la suite le taux d'adsorption est élevé ;
- l'énergie d'interaction lors de l'adsorption ;
- la cinétique d'adsorption qui définit l'ordre de la réaction et explique le processus d'adsorption ;
- les conditions opératoires : pression, température ;
- la disponibilité de l'adsorbant, son coût et son influence sur l'environnement.

II.9. Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption s'effectue par plusieurs étapes lors du transfert de la matière au sein d'un adsorbant, le processus se déroule principaux stades [3,53]:

- Le transport de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite hydrodynamique localisée autour de la particule d'adsorbant.
- Le transport à travers la couche limite vers la surface extérieure de l'adsorbant, c'est la diffusion externe (dans le film).
- Le transport à l'intérieur de la particule d'adsorbant (appelé diffusion interne)
- Interaction d'énergies entre les molécules adsorbées et les sites d'adsorption finaux

La cinétique d'adsorption peut être limitée par l'une des étapes précédemment indiquées et cette limitation est prise en compte par le modèle mathématique décrivant le processus.

II.10. L'utilisation industrielle de l'adsorption

L'adsorption a été largement utilisée dans le domaine industriel, car elle est une technique séparative facile à mettre en œuvre et est caractérisé par la réutilisation de l'agent de séparation après sa régénération.

II.10.1 Application de l'adsorption en phase gazeuse

L'adsorption en phase gazeuse consiste à piéger les molécules d'un gaz sur la surface d'un solide. Généralement les charbons actifs et les zéolithes sont beaucoup plus utilisés pour l'adsorption en phase gazeuse et présentent une bonne sélectivité[54,55]. L'application de l'adsorption en phase gazeuse peut être utilisée pour la purification des biogaz par exemple

[56], stockage des gaz (gaz naturel, hydrogène, ...), séparation. L'adsorption des gaz se réalise en deux parties: la première partie est la phase active caractérisée par le processus d'adsorption et la deuxième partie est la phase de régénération de l'adsorbant. L'adsorption des gaz s'effectue dans des colonnes d'adsorption.

II.10.2 L'application de l'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide n'est pas fondamentalement différente de celle de l'adsorption en phase gazeuse. Elle consiste, par exemple, à retenir des composés organiques d'une solution aqueuse à la surface d'un solide. Le taux d'adsorption dépend de la structure d'adsorbant, des pores, et de taille des particules[57].

II.10.3 Les critères de choix des adsorbants industriels

Le choix d'un adsorbant à l'échelle industrielle dépend du type d'effluent rejeté (huiles, hydrocarbures, pesticides, colorants, métaux lourds...), pour cela l'adsorbant doit répondre à certains critères, tels que:

- l'efficacité : le matériau choisi doit avoir une capacité de rétention des effluents importants, afin d'assurer une bonne efficacité des équipements ;
- la disponibilité : l'adsorbant qui est abondant permet le traitement en continu des effluents industriels ;
- le coût : un coût réduit, est en fonction du mode de préparation de l'adsorbant, et de son abondance ;
- l'effet sur l'environnement : les études menées ces derniers temps s'orientent vers l'utilisation des adsorbants écologiques qui contribuent à la protection de l'environnement.

II.10.4 Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption étant un procédé simple, il est utile pour la séparation des gaz, la purification des solutions, comme elle peut être aussi appliquée pour le piégeage de gaz et les machines thermiques [58]. L'adsorption est largement utilisée dans les procédés de traitement des eaux et de plus le processus d'adsorption est réversible ce qui représente un avantage industriel par la régénération et la réutilisation de l'adsorbant.

II.11. La thermodynamique de l'adsorption

Guggenheim[59] a expliqué l'application des méthodes thermodynamiques établies par Gibbs [60] pour décrire l'interface adsorbat/adsorbant et les relations entre les phases, système, solutions, et lois d'interaction.

L'enthalpie libre de Gibbs (énergie de Gibbs) est fonction d'état représente l'énergie d'un système qui est traduit par un travail utile ; la variation d'énergie libre nulle explique le cas d'un système en équilibre stagnant, la variation d'énergie négative signifie que le système est spontanément, à l'inverse la valeur positif de l'enthalpie libre signifie que le système nécessite une énergie pour que qu'il se déroule spontanément.

L'enthalpie H, quantité de chaleur absorbée à pression constante ; l'enthalpie peut désigner le système selon :

- La variation d'enthalpie est positive signifie que le système est endothermique, absorbe de la chaleur lors de la réaction chimique ;
- La variation d'enthalpie est négative signifie que le système est exothermique, produit de la chaleur lors de la réaction chimique ;

Un processus tend spontanément vers un équilibre qui est le cas le plus stable. Cette notion est désignée par une autre fonction d'état appelée entropie S. la variation d'entropie est liée aussi au système s'il est réversible qui décrit par une dépense d'énergie ou non réversible décrit par une perte d'énergie.

L'échange ou la transformation de l'énergie dans un système ouvert explique le degré de désordre du système.

La quantité de la substance éliminée est calculée à partir de la relation de Gibbs en fonction des paramètres thermodynamiques donnés comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{II. (9)}$$

Et la relation de Van't Hoff [61]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \text{II. (10)}$$

En substituant l'équation II. (10) dans la relation II. (9), on aura l'équation suivante:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{II. (11)}$$

dont :

R : représente la constante des gaz parfait ;

T : représente la température absolue en Kelvin (K) ;

k_d : est le coefficient de distribution qui représente le rapport de la quantité adsorbée par gramme de solide (mg/g) sur la concentration du soluté (mg/cm³).

Le tracé linéaire de $\ln(k_d)$ en fonction de $(1000/T)$ permet de déduire les valeurs thermodynamiques comme suit :

-
- L'entropie libre ΔS° déterminée de l'ordonnée de la droite ;
- L'enthalpie libre ΔH° déterminée de la pente de la droite.

II.12. Conclusion

L'adsorption est un phénomène de surface qui permet la fixation des molécules sur une surface solide. Le choix de l'adsorption comme technique séparative est un choix pratiquement efficace et qui a été expérimenté dans plusieurs études et procédés industriels.

L'adsorbant, comme élément essentiel de cette opération unitaire de séparation, peut être utilisé sous différentes formes : feuilles, rouleaux, tapis, coussins, boudins et des barrages adsorbants.

Le choix et la caractérisation des adsorbants est important pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] Atheba, G.P., «Traitement des Eaux par Action Combinée de la Photocatalyse Solaire et de l'Adsorption sur Charbon Actif : Conception et Réalisation du Procédé» Thèse Doctorat, Université de Metz, France 2009.
- [2] Bourneuf, S., «Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles » Thèse Doctorat, université de Toulouse, France 2015.
- [3] Krou, N.J., «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » Thèse Doctorat, université de Toulouse, France 2010.
- [4] Mokkaati, R.P., Mokkaati, J et Ratnakaram, V.N.: Investigation on adsorption of divalent copper using agro-waste biomaterials, *musa acuminata*, *casuarinas equisetifolia L.* and *sorghum bicolor*, *Applied Science*,18(2), 2016 pp 68-77.
- [5] Pesic, B.: Removal of Heavy metals from water by wood-based lignocellulosic materials, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*,220, 2017 pp 376.
- [6] Azouaou, N., «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux», Thèse Doctorat, Université Houari Boumediene Algérie 2012.
- [7] Kamble, P.N., Apsingekar, N.V., Aher, H.R., et al.: *Casuarina equisetifolia* bark as a natural ion exchanger for removal of heavy metal from industrial effluent, *Environmental Science*,4(6), 2009 pp 512-515.
- [8] Rahdar, S., Taghavi, M., Khaksefidi, R., et al.: Adsorption of Arsenic (V) from aqueous solutions using modified saxaul ash: Isotherm and thermodynamic study, *Applied Water Science*,9(87), 2019.
- [9] Abdel-Gahni, N.T., El-Nashar, R.M et El-Chaghaby, B.: Removal of Cr (II) and Pb (II) from solution by adsorption onto *casuarina glauca* tree leaves, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*,7(7), 2008 pp 3126-3133.
- [10] Djelal, H., Rigail, M et Boyer, L.: Les effluents industriels et leur traitement, *Management et avenir*, 20, 2008 pp 275-288.
- [11] Mohd, N., Osman, W.H.W., Salleh, M.S.N., et al.: Application of response surface methodology for optimization of methylene blue removal by *casuarinas equitifolia* leaves powder, *Advanced Materials Research*, 1113, 2015 pp 745-750.

- [12] Kong, L., Gong, L et Wang, J.: Removal of methylene blue from wastewater using fallen leaves as an adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 53(9), 2013 pp 1-12.
- [13] Amode, J.O., Santos, J.H., Alam, Z.Md., et al: Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 2016 pp 333-345.
- [14] Velkova Zdravka, Y.: Biosorption of congo red and methylene blue by pretreated waste streptomycin fradiae biomass-equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 83(1), 2018 pp 107-120.
- [15] Li, H., Yang, S., Sun, H, et al.: Production of activated carbon from cow manure for wastewater treatment, *BioResources*, 13(2), 2018 pp 173-185.
- [16] Guedidi, H, «Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques», Thèse Doctorat, Université Grenoble Alpes, France 2015.
- [17] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., et al.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 2015 pp 1051-1069.
- [18] Baup, S, «Elimination des pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption», Thèse Doctorat, Université de Poitiers, France 2000.
- [19] <https://www.zeolitestore.com/les-zeolithes>
- [20] Louisfrema, W, «Caractérisation des oxydes nanoporeux contenant des ions lourds en milieu aqueux», Thèse Doctorat, Université de Paris, France 2016.
- [21] Zenedelska, A., Golomeova, M., Blazev, K., et al.: Adsorption of copper ions from aqueous solutions on natural zeolite, *Water Science and Technology*, 41(4), 2015.
- [22] Holub, M., Balintova, M et Kovacova, Z.: Evaluation of Zeolite Adsorption Properties for Cu (II) Removal from Acidic Aqueous Solutions in Fixed-Bed Column System, *Proceeding*, 2, 2018 pp 1293.
- [23] Ioannou, Z., Karasavvidis, Ch., Dimirkou, A., et al.: Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites, *Water Science and Technology*, 67(5), 2013 pp 1129-1136.

- [24] Hamed, R., Seyed Naser, A et Giancarlo, C.: Improved removal of methylene blue on modified hierarchical zeolite Y: Achieved by a “Destructive-constructive” method, *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 2019 pp 730-741.
- [25] Orsikowsky, A., « Propriétés d’adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection. Milieux fluides et réactifs», Thèse Doctorat, Université Pau et des Pays de l’Adour, France 2019.
- [26] Bucatariu, F., Ghiorghita, C.A., Zaharia, M.M., et al.: Removal and separation of heavy metal ions from multicomponent simulated waters using silica/polyethyleneimine composite microparticles, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(33), 2020 pp 37585–37596.
- [27] Li, Z., Sellaoui, L., Gueddida, S., et al.: Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model, *Journal of Molecular Liquids*, 391(1), 2020 pp 114348.
- [28] Godin, B., «Composition chimique et valorisation énergétique des biomasses végétales», Thèse Doctorat, Université de Louvain, Belgique 2013.
- [29] Majolie, L., «Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : Application aux atmosphères odorantes et /ou chargées en composés organiques volatils (COV)», Thèse Doctorat, Université Saint-Etienne (EMSE), France 2005.
- [30] Cavalaglio, G., Cotana, F., Nicolini, A., et al.: Characterization of Various Biomass Feedstock Suitable for Small-Scale Energy Plants as Preliminary Activity of Biocheaper Project, *Sustainability*, 12, 2020 pp 6678.
- [31] Basily, H.S., El Diwani, G., Abo EL-Enin, S., et al.: Extraction of algal lipid as a natural cosmetic component, *Egyptian Pharmaceutical Journal*, 17(1), 2018 pp 13.
- [32] Xu, Y., Hu, X., Li, W., et al.: Preparation and Characterization of bio-oil from biomass, *Progress in Biomass and Bioenergy Production*, 2011.
- [33] Pizzi, A., Duca, D., Rossini, G., et al.: Biofuel, Bioenergy and Feed Valorization of By-Products and Residues from Hevea brasiliensis Cultivation to Enhance Sustainability, *Resources*, 9, 2020 pp 114.
- [34] De Azeredo, H.M.C., Roza, M.F., De Sa, M., et al.: 26- The use of biomass for packaging films and coatings, *Advances in Biorefineries*, 2014 pp 819-874.

- [35] Surayya, E., Putri, E et Syafiq, E.: The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using sargassum crassifolium, *International Journal of Geomate*, 17(59), 2019 pp 21-27.
- [36] Manya, J.J., Garcia-Morcate, D et Gonzalez, B.: Adsorption Performance of physically activated biochars for postcombustion CO₂ capture from dry and humid flue gaz, *Applied Science*,10, 2020 pp 376.
- [37] Agnaou, R, «Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA», Thèse Doctorat, Université de Sorbonne, France 2014.
- [38] Salvadori, M.R., Ando, R.A., Oller do Nascimento, C, et al.: Intracellular biosynthesis and removal of copper nanoparticles by dead biomass of yeast isolated from the wastewater of mine in the Brizilian amazonia, *Plos One*,9(1), 2014.
- [39] Novais, R.M., Carvalheiras, J., Tobaldi, D.A, et al.: Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters, *Journal of Cleaner Production*,207, 2019, pp 350-362.
- [40] Gossuin, Y et Vuong, Q.L.: NMR relaxometry for adsorption studies:Proof of concept with copper adsorption on activated alumina, *Separation and Purification Technology*,202, 2018, pp 138-143.
- [41] Gan, Y., Tian, N., Tain, X, et al.: Adsorption behavior of methylene blue on amine-functionalized ordered mesoporous alumina, *Journal of Porous Materials*,22, 2015, pp 147-155.
- [42] Alandis, N.M., Mekhamer, W., Aldayel, O, et al.: Adsorptive applications of montmorillonite clay for the removal of AG (I) and Cu (II) from aqueous medium, *Journal of Chemistry*, 2019.
- [43] Nyankson, E., Mensah, R.Q., Kumafle, L, et al.: Dual application of natural clay material for decolorization and adsorption of methylene blue dye, *Cogent Chemistry*,6(1), 2020.
- [44] Djelloul, C, «Expérimentation, moélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles», Thèse Doctorat, Université de Biskra, Algérie 2014.
- [45] Ho, Y.S et Mckay, G.: Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2),1998, pp 183-191.
- [46] Ho, Y.S et Mckay, C.C.: Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39(6), 2004pp 759-763.

- [47] Agbozu, I.E et Emoruwa, F.O.: Batch adsorption of heavy metal (Cu, Pb, Fe, Cr, and Cd) from aqueous solutions using coconut hus, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 8(4), 2014 pp 239-246.
- [48] Schmit, F, «Catalyseur à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine. Catalyse», Thèse Doctorat, Université de Claude Bernard, France 2014.
- [49] Mouton-Chazel, V, «Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation», Thèse Doctorat, Université de Montpellier II, France 1994..
- [50] Edet, U.A et Ifelebuegu, A.O.: Kinetic, isotherm, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste, *Processes*,8, 2020 pp 665.
- [51] Xu, L., Zheng, X., Cui, H., et al.: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of cadmium from aqueous solution by modified biomass ash, *Bioinorganic Chemistry and Application*, 2017.
- [52] KHayyun, T.S et Msser, A.H.: Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent, *Applied Water Science*, 9(170), 2019.
- [53] Termoul, M, «Préparation et caractérisation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques» Thèse Doctorat, université de Mostaganem, Algérie 2010.
- [54] Lequin, S, «Etude de l'adsorption et de la diffusion en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège», Thèse Doctorat, Université de Dijon, France 2010.
- [55] Delachaux, F,«Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés», Thèse Doctorat, Université de Lorraine, France 2019.
- [56] Gomez, L.F, «Étude des processus d'adsorption de mélanges gazeux sur des adsorbants fortement microporeux dans le contexte de la production de biométhane», Thèse Doctorat, Université de Québec, Canada 2016.
- [57] Sircar, S et Myers, A.L.: Liquid adsorption operations: Equilibrium, kinetics, column dynamics, and applications, *Separation Science and Technology*, 21(6-7), 1986, pp 535-562.

- [58] Cano, B.D, «Caractérisation des matériaux commerciaux et synthétisés destinés à adsorber le méthane et l'oxyde nitreux présents dans des émissions gazeuses et modélisation de l'adsorption», Thèse Doctorat, Université de Canada et université de France 2017.
- [59] Guggenheim, E.A.: Thermodynamics, North Holland, pp 191-1967.
- [60] Gibbs, J.W.: The rational foundation of thermodynamics, New York, London, 1902.
- [61] Lima, E.C., Bendegharai, A.H., Moreno, J.C., et al.: A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 237, 2019 pp 425-434.

Partie

expérimentale

Chapitre III :
Préparation et
caractérisation des
adsorbants

Chapitre III : Préparation et caractérisation des adsorbants

III.1 Introduction

La diversité qui distingue l'Algérie en matière d'espèces végétales en a fait une source importante de la production de biomasse.

Le territoire Algérien est riche en arbre de chêne et de casuarina. Ce sont des arbres qui durent assez longtemps, et leurs fruits sont très abondants.

Différents déchets de biomasse : feuilles [1], coques [2], écorce [3], tiges[4], noyaux, fruits[5], algue[6], grain[7]; ont été convertis en charbon actif.

L'adsorbant est caractérisé avant son utilisation afin d'identifier ses propriétés physico-chimiques et améliorer son efficacité d'adsorption.

III.2. Localisation

Les adsorbants étudiés sont les écailles de fruits de chêne et écaille de fruit de casuarina qui ont été collectés dans la région de Safsaf de Mostaganem, en Algérie. Cette région est riche en arbre de chêne ainsi que de casuarina.

III.3 Identification botanique

III.3.1. Le chêne

L'arbre de chêne est un ancien arbre noté pour la première fois par "Linee" en 1753[8]. Le chêne est connu par le nom latin *Quercus* [9]. L'arbre de chêne est réparti dans les régions humides, d'Asie, d'Amérique, et d'Afrique, où il représente une source forestière et économique très importante sur la côte Méditerranéenne. Vu la résistance de son bois; l'arbre de chêne à une durée de vie jusqu'à 300 ans. Les fruits de chêne sont des glands de couleur marron de tailles variables.

Environ 400 000 hectares de forêts de chêne sont dispersés en Algérie[10]. L'identification de chêne est donnée comme suit[8]:

- L'embranchement : Spermaphytes
- La classe : Angiospermes
- L'ordre : Dicotylédones
- La famille : *Fagales*
- La sous-famille : Fagacées
- Le genre : *Quercus*
- L'espèce : *Quercus suber* L.

Le chêne a été connu comme une source d'alimentation. Le bois d'arbre de chêne est de bonne qualité, utilisé dans la menuiserie et l'écorce intérieure a été utilisée dans la préparation des médicaments [11], le fruit de chêne est très consommé en Algérie, alors que les écailles n'e sont pas valorisées.



Figure III.1 Le fruit de chêne.

II.3.2 Le casuarina

Le casuarinaa été répertorié depuis 1759 par le botaniste "Linee", c'est un fruit dont l'identification botanique est donnée comme suit [12] :

- L'embranchement : Plantae
- La classe : Magnolipsida
- L'ordre : Casuarinales
- La famille : *Casuarinaceae*

- Le genre : Casuarina.
- L'espèce : *Casuarina equisetifolia* L.

L'arbre de casuarina est d'origine d'Australie, il est réparti en Afrique du nord. C'est un arbre résistant au vent, il est utile pour être cultivé et pour fixer les sols. Les fruits de cet arbre sont entourés par des bractéoles ligneuses.

Le bois de l'arbre de casuarina est utilisé dans la menuiserie, comme combustible, et les feuilles sont utilisées pour l'extraction des huiles [13].

Le choix de ces deux biomasses est lié à l'abondance dans le territoire Algérien et a pour objectif la valorisation de ces deux produits issus de la biomasse.



Figure III.2Le fruit de casuarina *equisetifolia*.L.

III.4. La préparation des adsorbants

III.4.1Le séchage

L'écaille de fruit de chêne et de fruit de casuarina a été rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés puis séchée à l'air ambiant pendant 72 heures pour éliminer l'humidité.

III.4.2Le broyage et tamisage

La granulométrie est un paramètre important dans la description des adsorbants. Des études ont prouvé l'efficacité de l'utilisation des adsorbants à granulométrie fine [14], qui

capable de fixer mieux des substances destinées à être adsorbées car cela crée une plus grande surface de contact entre le matériau et la molécule à retenir[15].

Les écailles séchées ont été broyées et tamisées à des diamètres compris entre (80 et 100 μm).

Une partie des écailles a été caractérisée et étudiée à l'état brut : écale de fruit de chêne naturelle (ON) et écale de fruit de casuarina naturelle (CN) et une autre partie a été activée chimiquement et physiquement : écale de fruit de chêne activée (OA) et écale de fruit de casuarina (CA).



Figure III.3 Les poudres de l'écale de chêne à l'état brut et à l'état activé.



Figure III.4 Les poudres de l'écale de casuarina à l'état brut et à l'état activé.

III.4.3 L'activation de l'adsorbant

III.4.3.1 L'activation chimique

L'activation chimique de la biomasse a pour but d'obtenir un adsorbant avec des caractéristiques améliorées afin d'avoir une capacité d'adsorption importante. Selon la bibliographie, le taux élevé d'adsorption a été obtenu avec des adsorbants activés par l'acide phosphorique [16,17]. L'imprégnation développe la microporosité d'un matériau, ce qui permet la bonne diffusion de la substance au sein des pores[18]. L'activation avec l'acide phosphorique produit un matériau à une surface spécifique élevée [19].

Des échantillons de masses de 100 g des écorces tamisées ont été imprégnées dans des flacons à bouchon contenant des solutions de 200 ml de l'acide phosphorique H_3PO_4 préparé à (15%) de la solution commerciale *Sigma Aldrich* de pureté (99%) et mis en agitation durant 90 mn. Les solutions mixtes avec les biomasses en poudres sont par la suite filtrées et échantillons sont ensuite échées à 60°C pendant 24 heures.

III.4.3.2 L'activation physique

L'activation physique se réalise en deux étapes : la carbonisation et la pyrolyse et le conjonction de ces deux étapes donne un matériau de meilleure qualité.

- La carbonisation permet d'éliminer les matières volatiles, ce qui augmente la masse carbonée dans le matériau ;
- La pyrolyse consiste à décomposer le matériau à des hautes températures afin d'obtenir un matériau plus carboné [20], ce qui fait accroître la porosité du matériau. Toute matière inorganique est éliminée par la suite par un acide puis par l'eau distillée [21].

L'activation à température élevée produit un adsorbant avec des caractéristiques améliorées. Les micropores se développent lors de la pyrolyse [22]. La haute température d'activation fait accroître la surface spécifique du matériau [23]. La calcination contribue à produire un adsorbant à un caractère poreux.

Les poudres obtenues après l'activation chimique ont été calcinées dans un four à 600°C pendant 2 heures. Les matériaux obtenus par la suite subissent un lavage avec l'acide

chlorhydrique HCl (0,1 M), sont rincés avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un pH neutre, puis séchés à 60°C durant 48 heures puis conservés.

III.5 La caractérisation des adsorbants

III.5.1. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps sous une température programmée et une pression contrôlée.

L'analyse thermogravimétrique permet de définir quelques caractéristiques d'un matériau telles que : la détermination du taux d'humidité ; la détermination des étapes de décomposition d'un matériau et les températures de dégradation; la détermination des quantités des matières organiques ou inorganiques d'un composé; l'estimation de la cinétique ; la polymérisation.

L'analyse thermogravimétrique peut être associée à d'autres analyses telles que :

- L'analyse thermique différentielle (ATD) qui permet de mesurer la différence de température de creuset de l'échantillon et le creuset de référence ;
- La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC) qui permet de mesurer les échanges de chaleur d'un échantillon programmé à certaines températures.

L'analyse se fait par un instrument qui s'appelle analyseur thermogravimétrique ATG. Le tracé de changement de masse en fonction de température est appelé une courbe thermogravimétrique. L'analyse se réalise en trois étapes :

- la pesée de l'échantillon dans des creusets en alumine d'une masse environ de 30 mg ;
- le four qui sert au réchauffement et à la régulation de température ; où l'échantillon est chauffé sous une atmosphère d'air, azote, argon... ;
- le dispositif qui sert à l'enregistrement des mesures et des données.

Les échantillons ont été analysés en utilisant un analyseur thermogravimétrique de type Setaram Setsys montré dans la figure III.5. Les échantillons ont été pesés dans des creusets d'alumine et chauffés de température à partir de 20°C jusqu'à 900°C sous une atmosphère d'argon (d'un débit de 40ml/min) et une vitesse de chauffe de 10°C/min.



Figure III.6 L'analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys.

III.5.2. La caractérisation texturale

III.5.2.1 La caractérisation de surface

Un rappel sur les trois groupes de pores classés par l'IUPAC, cette classification est basée sur l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote N_2 à 77 K [24] :

- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm
- Les mésopores de diamètre compris entre 50–2 nm
- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.

La caractérisation de surface d'un matériau consiste à déterminer les paramètres texturaux de ce dernier : la surface spécifique (BET), la surfaces des micropores, des mésopores, le volume des micropores, des mésopores, l'indice d'iode ; cette caractérisation est effectué à partir de l'étude des isothermes de l'azote à 77 K.

III.5.2.1.a La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)[25] :

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est une méthode qui permet d'estimer la surface spécifique d'un matériau, qui consiste à déterminer la quantité adsorbée nécessaire pour la formation d'une multicouche à la surface d'un adsorbant, connue par le modèle

BET. L'hypothèse de la théorie BET repose sur l'explication de l'adsorption en multicouche.

La forme linéaire de l'équation du modèle BET [25] est donnée comme suit :

$$\frac{1}{n_{ads} \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{C n_{mono}} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{C n_{mono}} \quad \text{III. (1)}$$

où :

C : la constante BET liée à la forme de l'isotherme, (sans dimension) ;

$\frac{p_0}{p}$: la pression relative ;

n_{ads} et n_{mono} : sont la quantité adsorbée et la quantité adsorbée au niveau de la monocouche successivement exprimées en (mol/g).

Le tracé de l'équation linéaire du modèle BET donne la courbe sous forme de droite qui est représentée dans la figure où le l'intervalle du rapport $\frac{p_0}{p}$ est compris entre 0,05 et 0,35.

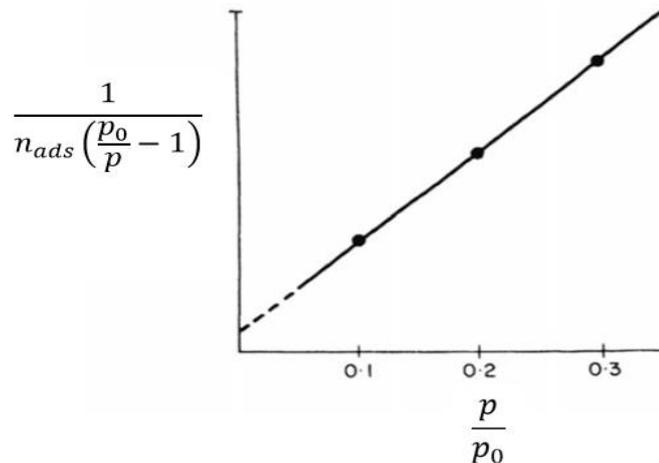


Figure III.7 La représentation linéaire de l'équation du modèle BET.

La surface spécifique de l'échantillon caractérisée est calculée par l'expression suivante[25] :

$$S_{BET} = n_{mono} \sigma N_A 10^{-18} \quad \text{III. (2)}$$

où :

σ : est l'aire de la section transversale de la molécule adsorbée ($\text{nm}^2/\text{molécule}$) ;

N_A : est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,0221023 \text{ l/mol}$).

L'application du modèle BET est plus facile dans le cas des matériaux nanoporeux et macroporeux, elle est limitée à l'intervalle de la pression relative mentionnée auparavant et selon la bibliographie [26] lorsque $p/p_0 > 0.5$; une suggestion a été discuté [27] et qui est basée sur deux critères :

- l'interception du tracé BET doit être positive (les interceptions négatives sont en dehors de la plage valide de l'équation BET et la constante BET résultante C doit également être positive.
- l'application de l'équation BET doit être limitée à la l'intervalle où le tracé de $(n_{ads}(1-P/P_0))$ en fonction du (P/P_0) augmente continuellement avec l'augmentation de la pression relative P/P_0 .

Plusieurs méthodes ont été établies pour évaluer la microporosité d'un matériau, la méthode de "t-plot "[28] pour déterminer les isothermes des micropores qui est plus utile dans le cas des matériaux qui contiennent à la fois des micro et des mésopores. On utilise aussi les méthodes Alpha et de Dubinin[29] pour calculer le volume poreux.

III.5.2.1.b La distribution de la taille des pores

La porosité représente la cavitation à l'intérieur du solide par rapport à son volume global ; ces pores vides peuvent être remplis par les molécules d'adsorbant. L'étude de la porosité a pour but de déterminer la porosité d'un matériau et aussi de caractériser la distribution des pores.

La distribution de taille des pores a été proposée par Horváth et Kawazoe (HK)[30], qui ont décrit une méthode semi-empirique pour le calcul des distributions de la taille des micropores) partir des isothermes d'azote obtenus sur des matériaux microporeux. Il convient à noter que la méthode "HK" n'est pas applicable pour la détermination de la distribution de taille des mésopores, mais il existe d'autres méthodes telles que : la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)[31] et les méthodes de simulation informatique (Monte Carlo et la dynamique moléculaire[32]) qui peuvent être appliquées pour l'analyse des micropores et des mésopores à la fois.

Afin d'obtenir des données correctes de mesure, il est nécessaire d'éliminer toutes les matières physiquement adsorbées comme l'humidité d'autres impuretés de la surface adsorbante de l'échantillon. Cela peut être fait par exemple : par pompage à vide ou par

purge avec un gaz inerte (ou à l'air) à des températures élevées qui ne causeront pas un changement structural de l'échantillon par contre des baisses températures de dégazage entrainera une longue durée de préparation de l'échantillon ainsi pourra diminuer la surface spécifique et les volumes des pores[23].

Les échantillons des écailles de fruit de chêne et de casuarina à l'état naturel et activé (ON, CN, OA, et CA) ont été d'abord séchés pendant 24 h à température de 60°C, les adsorbants activés OA et CA ont été dégazés pendant 8h à 250°C. Les isothermes d'adsorption /désorption d'azote ont été effectuées à 77 K par l'analyseur Quantachrome modèle AutosorbiQ-XR qui est représenté sur la figure III.8.



Figure III.9. L'analyseur Quantachrome AutosorbiQ-XR.

III.5.3 L'indice d'iode

L'indice d'iode est aussi un indicateur de la porosité d'un charbon actif, il représente la masse d'iode (I_2) en milligramme adsorbée par 1 g de charbon actif à une solution d'iode de 2 N dans des conditions opératoires déterminées selon la méthode standard ASTM[33]. Cette méthode est basée sur trois points d'isotherme, elle consiste à réaliser un titrage d'iode selon le mode opératoire suivant :

- Traitement l'échantillon du charbon actif avec un volume de 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 5%, ce mélange est bouilli pendant 30s puis refroidis ;
- Un volume de 100 ml de solution d'iode 0,1 N est ajouté au mélange précédent et agité pendant 30 s, la solution obtenue est par la suite filtrée ;

- Un volume de 50 ml de la solution filtrée est titré par une solution de Thiosulfate de sodium à 0,1 N en utilisant l'amidon comme indicateur.
- La quantité d'iode adsorbée (X) par gramme de carbone (M) : (X/M) est tracée en fonction de la concentration en iode dans le filtrat (C) en utilisant des axes logarithmiques.
- La concentration de la solution d'iode résiduel doit être comprise entre 0,008 et 0,04 N, et si ce n'est le cas, la procédure expérimentale doit être répétée en utilisant des masses différentes de charbon actif pour chaque point d'isotherme, la régression est appliquée pour les trois points d'isotherme.
- L'indice d'iode est la valeur X/M quand la concentration résiduelle (C) est de 0,02 N ; les valeurs de X/M et C sont déterminées par les équations suivantes :

$$\frac{X}{M} = \{(N_1 \times 126,93 \times V_1) - [(V_1 + V_{HCl})/V_F] \times (N_{Na_2S_2O_3} \times 126,93) \times V_{Na_2S_2O_3}\} / M_c \text{ III. (3)}$$

$$C = (N_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}) \text{ III (4)}$$

dont:

N_1 : la normalité de la solution d'iode (N);

V_1 : le volume ajouté de la solution d'iode (ml);

V_{HCl} : le volume ajouté de l'acide chlorhydrique HCl à 5% ;

V_F : le volume de la solution filtrée utilisée pour le titrage

$N_{Na_2S_2O_3}$: la normalité de la solution de thiosulfate de sodium (N) ;

$V_{Na_2S_2O_3}$: le volume consommé de la solution de thiosulfate de sodium ;

M_c : la masse u charbon actif (g).

III.5.4. Le pH de point de charge nulle pH_{PCZ} :

Le pH_{PCZ} représente le pH pour lequel la charge de la surface d'un adsorbant est neutre (absence de charge positive ou négative)[34]. A une valeur de pH étudié inférieur à la valeur de pH_{pcz} , la surface du matériau est chargée positivement, et à une valeur de pH supérieur à la valeur de pH_{pcz} , la surface du matériau est chargée négativement.

Une masse de 0,5g de chaque adsorbant a été imprégnée dans une solution de chlorure de sodium NaCl à des valeurs de pH de 1 à 12, ajustée par une solution de l'acide chlorhydrique HCl et une solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Après 24heures d'agitation des solutions à température ambiante, le pH final a été mesuré en traçant la courbe $pH = f(pH_i)$ où $\Delta pH = pH_i - pH_f$ l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro est la valeur de pH_{pcz} .

III.6. Conclusion

Les biomasses utilisées (les écailles de fruit de chêne et de casuarina) ont été étudiés à l'état brut et après traitement par l'acide phosphorique et par pyrolyse. La caractérisation des adsorbants préparés a permis de faciliter l'interprétation et l'explication des profils de la cinétique et des équilibres d'adsorption et de leur évolution avec les variables opératoires (pH, dose d'adsorbent, effet de temps).

Références Bibliographiques

- [1] Kumari, R et Dey, S.: Facile removal of congo red using mahua (*Madhuca longifolia*) seeds, a low cost adsorbent, *International Journal of Green and Herbal Chemistry*, 7(2), 2018 pp 237-250.
- [2] Kaveeshwar, A.R., Ponnusamy, S.K., Revellame, E.D., et al.: Pecan shell based activated carbon for removal of iron (II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 2018 pp 107-122.
- [3] Sanatana, A.J., Dos Santos, W.N.L., Silva, L.O.B., et al.: Removal of mercury (II) ions in aqueous solution using the peel biomass of *Pachira aquatica* Aubl: kinetics and adsorption equilibrium studies, *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 2016 pp 293.
- [4] Etuk Ndifreke, W et Pasaoglulari Aydinlik.: KOH modified *Thevetia peruviana* shell activated carbon for sorption of dimethoate from aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 54(1), 2019.
- [5] Niran, O.B., Olawale, S.P et Ushie, U.J.: Isotherm studies of adsorption of methylene blue by palm kernel shell, *Asian Journal of Applied Chemistry Research*, 1(1), 2018 pp 1-9.
- [6] Perea, N.P., Herath, A.C., Gunathilake, C., et al.: Methylene blue adsorption onto surface modified *Aegle Marmelos* fruit shell biochar, *Biomedical Journal of Scientific and Technical Research*, 11(5), 2018.
- [7] Gaur, N., KuKreja, A, Yadav, M., et al.: Adsorptive removal of lead and arsenic from aqueous solution using soya bean as a novel biosorbent: equilibrium isotherm and thermal stability studies, *Applied Water Science*, 8(98), 2018.
- [8] <https://agronomie.info/fr/le-chene-liege/>
- [9] Smith, James P. Jr "The Scientific Names of plants" (2017). *Botanical Studies*. 28
- [10] Dilem, A.: Etude de quelques propriétés du bois de chêne vert (*Quercus ilex*) dans la région d'EL-Hassasna (Saida-Algérie), *Forêt méditerranéenne*, 1, 1995 pp 74-78.
- [11] Stein, J., Binion, D et Acciavatti, R. 2001. Field guide to native oak species in Eastern North America. USDA forest service, *Forest Health Technology Enterprise Team*, Morgantown, West Virginia. FHTET-03-01.
- [12] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Casuarina>
- [13] https://fleurs-fruits-feuilles-de.com/casuarina_equisetifolia.php

- [14] Rahman, M.A., Ruhul Amin, S.M et Sahfiqul Alam, A.M.: Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk, *Dhaka University Journal of Science*, 60(2),2012 pp 185-189.
- [15] Maryudi, Amelia, S et Salamah, S.: Removal of Methylene Blue of Textile Industry Waste with Activated Carbon Using Adsorption Method, *Reaktor*, 19(4), 2019 pp 168-171.
- [16] Raffiea Baseri, J., Palanisamy, P.N et Sivakumar, P.: Preparation and characterization of activated carbon from *Thevetia peruviana* for the removal of dyes from textile waste water, *Advanced in Applied Science Research*, 3(1), 2012 pp 377 - 383.
- [17] Balogoun, C.K., Bawa, M.L, Ossen, S., et al.: Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 9(1), 2015 pp 563 - 580
- [18] Kifuani Kia Mayeko, A., Noki Vesituluta, P, Ndelo Di Phanzu, J., et al.: Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(3), 2012 pp 1337 - 1359.
- [19] Luo, Y., Li, D., Chen, Y., et al.: The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue, *Journal of Materials Science*, 54, 2019 pp 5008-5021.
- [20] Slasli, M.A.:«Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théoriques et expérimentale», Thèse Doctorat, Université Neuchâtel, Suisse 2002.
- [21] Saucier, C., Adebayo, M.A, Lima, E.C., et al.: Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 289, 2015 pp 18 - 27.
- [22] Pavlenko, V.V., Abbas, Q., Przygocki, P., et al.: Temperature dependent characteristics of activated carbons from walnut shells for improved supercapacitor performance, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 20, 2018 pp 99 - 105.
- [23] Bazan, A., Nowicki, P, Polrolniczak, P., et al.: Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 2016 pp 1199-1204.
- [24] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark Alexander, V., et al.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution

- (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 2015, pp. 1051-1069.
- [25] Brunauer, S., Emmett, P.H et Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society.*, 60(2), 1938 pp 309-319.
- [26] Galarnrau, A., Mehlhorn, D., Guenneau, F., et al.: Specific surface area determination for microporous/mesoporous materials: The case of mesoporous Fau-Y zeolites. *Langmuir, American Chemical Society*, 34(47), 2018 pp14134-14142.
- [27] Rouquerol, F., Rouquerol, J et Sing, K.: Adsorption by powder and porous solids, *Academic Press*, London, 1999.
- [28] Lippens, B.C et Boer, J.H.: Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, *Journal of Catalysis*, 4, 1965 pp319-323.
- [29] Dubinin, M.M et Astakhov, V.A.: Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, *Molecular Sieves Zeolites-II*, American Chemical Society, 1971 pp 69-85.
- [30] Horvath, G et Kawazoe, K.: Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, 1983 pp470-475.
- [31] Kurth, S., Marques, M.A.L et Gross, E.K.U.: Density Functional Theory, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 2005 pp 395-402.
- [32] Paquet, E et Viktor, H.L.: Molecular Dynamics, Monte Carlo simulations, and Langevin dynamics: A computational review, *Biomed Research International*, 2015.
- [33] ATSM D-46007-94 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon Part 30, New York (1994).
- [34] Ribeiro, G.A.C., Silva, D.S.A., Dos Santos, C.C., et al.: Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls, *Polimeros*, 27(1), 2017 pp 16-26.

Chapitre IV :

Matériels et méthodes

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons le mode opératoire de l'adsorption des ions de cuivre Cu^{2+} et le bleu de méthylène (BM) en solution aqueuses par les adsorbants préparés : les écailles de fruit de chêne à l'état brut (ON) et activé (OA) et les écailles de fruit de casuarina aussi à l'état brut (CN) et activé (CA) en mode batch.

Les effets des paramètres importants influençant le phénomène d'adsorption, tels que ; l'effet de pH, de la masse d'adsorbant, et l'étude de la cinétique. La modélisation des isothermes et l'aspect thermodynamique de l'adsorption, seront également présentés et analysés.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Fourniture des adsorbats

Le bleu de méthylène à 99 % de pureté, nous a été fourni par l'entreprise (Soitex) de l'industrie textile de la ville de Tlemcen. La solution mère des ions de cuivres a été préparée à partir de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à 99 % de pureté, de la marque *Merck*.

IV.2.2. Spectrophotométrie optique : Loi d'absorption de Beer Lambert

La loi de Beer Lambert [1] permet de déterminer la concentration d'une espèce en solution aqueuse, cette loi est exprimée comme suit :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times l \times c \text{ où:} \quad \text{IV. (1)}$$

A : représente la densité optique ou l'absorbance à une longueur d'onde déterminée (sans unité) ;

$\frac{I}{I_0} = T$: représente le rapport de la transmittance de la solution analysée (sans unité)

où I est l'intensité après absorption et I_0 est l'intensité initiale de la source lumineuse ;

ε : est le coefficient d'extinction molaire (l/mol. cm) ;

l : est la longueur du trajet optique dans la solution analysée, (cm) ;

c : est la concentration molaire de la solution analysée (mol/l).

La linéarisation de cette loi se fait à un intervalle d'absorbance A entre 0 et 2; et, il en résulte une droite de coefficient de corrélation au minimum $R^2 = 0,99$. Lors des essais, si le domaine d'absorption est hors de l'intervalle mentionné précédemment, les solutions peuvent être diluées jusqu'à l'obtention des droites avec le coefficient désiré.

L'adsorption du colorant bleu de méthylène est effectuée par un spectrophotomètre UV-visible de type Shimadzu UVmini-1240 et l'adsorption des ions de cuivre est réalisée par un spectromètre d'absorption atomique séquentiel à flamme de type VARIAN AA240FS, qui permet de doser essentiellement les métaux lourds en solutions liquides de l'ordre du mg/l.

Les mélanges des solutions avec les adsorbants sont séparés par une centrifugeuse avant d'être analysés par spectrophotométrie.

IV.2.3. Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde choisie correspond à l'absorption maximale λ_{\max} . Elle est déterminée en effectuant un balayage spectral de chacune des solutions : du colorant bleu de méthylène et de la solution des ions de cuivre. On remarque que la solution du bleu de méthylène absorbe principalement λ_{\max} à 663 nm tandis que la solution des ions de cuivre absorbe à $\lambda_{\max} 222,6$ nm.

Afin d'établir les courbes d'étalonnage correspondantes, une solution mère de concentration 1000 mg/l et de 300 mg/l respectivement du bleu de méthylène et de sulfate de cuivre sont préparées. A partir de ces solutions, des solutions filles sont préparées par dilution successive en série de concentrations déterminées puis analysées. Les valeurs des absorbances obtenues permettent de tracer la courbe d'étalonnage de l'échantillon de solutions a étudiée.

IV.2.4. Etude d'adsorption de chaque matériau

IV.2.4.1 Etude de l'adsorption du matériau ON

IV.2.4.1.a. Effet de pH du matériau ON

L'étude du pH a pour but de suivre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution, c'est un paramètre important dans une étude d'adsorption [2].

Des volumes de 50 ml des solutions du bleu de méthylène à une concentration de 200 mg/l et de 100 mg/l de solution de cuivre sont agités avec 1 g d'adsorbant. Le pH initial des solutions est ajusté par des solutions d'acide chlorhydrique HCl(1M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (1M) dans des intervalles compris entre 2 et 6 pour le bleu de méthylène et entre 2 et 5 pour le cuivre[3].

Le mélange des adsorbants et des adsorbats sont agités à une vitesse optimale de 250 tr/mn pendant trois heures pour le bleu de méthylène est de quatre heures pour la solution de cuivre à température ambiante. Les solutions sont par la suite filtrées puis analysées.

Remarque : Toutes les solutions dans les paramètres qui suivent sont filtrées avant analyse

IV.2.4.1.b.Effet de masse du matériau ON

L'évolution de l'influence de la dose d'adsorbant en fonction de la quantité adsorbée est nécessaire pour l'étude de l'adsorption [4]. La détermination de la masse optimale est utile pour l'étude de la cinétique et des isothermes.

Une série de solutions de volume de 50 ml du bleu de méthylène à 200mg/l et de sulfate de cuivre à 100mg/l sont mélangées avec des masses de : 0,5; 1; 2; 3 et 4 g. puis agités pendant trois heures pour le colorant et quatre heures pour la solution de cuivre à température ambiante pour des pH déterminés précédemment.

IV.2.4.1.c.Cinétique d'adsorption du matériau ON

Afin d'étudier les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface adsorbante[5], il est nécessaire d'avoir un temps de réaction entre ces deux phases pour que les sites de l'adsorbant soient entièrement chargés et qu'il en résulte une adsorption complète à une concentration déterminée. Si le temps de réaction est trop court il peut être insuffisant, et les sites d'adsorbant ne peuvent être chargés de molécules d'adsorbat.

A des échantillons de 50 ml, on ajoute des masses de 1 g d'adsorbant à l'état brut (ON) auquel on ajoute, des de solution du bleu de méthylène de concentration 200 mg/l et de solution de cuivre à 100 mg/l. Les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/min à des intervalles de temps de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 et 300 min, à température ambiante et à des valeurs de pH déterminés.

IV.2.4.1.d.Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau ON

Des expériences d'adsorption de l'effet de la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène et de la solution de sulfate de cuivre ont été réalisées dans un intervalle de concentration allant de 20 mg/l à 300 mg/l dans les mêmes conditions opératoires de températures, pH et masse d'adsorbants déterminés auparavant.

IV.2.4.1.e.Isotherme d'adsorption du matériau ON

Les isothermes sont étudiées pour la détermination de la quantité maximale adsorbée, la modélisation permet de décrire le type d'adsorption [6]. Les résultats de l'isotherme obtenus ont été modélisés par les modèles de Langmuir et de Freundlich. La modélisation permet de décrire la nature du processus [7].

Pour l'étude de l'isotherme, des masses de 1 g d'adsorbant brut sont ajoutées à des volumes de 50 ml de solution du bleu de méthylène de concentration variant entre (20 à 200mg/l) et pour la solution de sulfate de cuivre entre (10 à 100 mg/l).

Les mélanges sont agités pendant trois heures pour le bleu de méthylène et pendant quatre heures pour la solution de cuivre. Tous les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/min à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.1.f.Effet de température du matériau ON

Plusieurs études ont permis de conclure que l'adsorption est un phénomène exothermique [7]. Pour cela, l'étude de l'influence de la température est nécessaire car il s'agit d'un paramètre opératoire déterminant.

Des échantillons de 50 ml, de solution du bleu de méthylène à 200mg/l et de solution de cuivre à 100mg/l sont mélangés avec des masses de 1 g des adsorbants ON bruts à des pH déterminés; les mélanges sont ensuite mis dans des flacons fermés et placés dans un bain-marie contenant un thermostat qui permet le contrôle de la température (25, 30 et 40°C) pendant trois heures pour les solutions du bleu de méthylène et pendant quatre heures pour les mélanges de cuivre.

IV.2.4.2 Etude de l'adsorption du matériau OA

IV.2.4.2.a. Effet de pH du matériau OA

Des volumes de 50 ml de solutions de bleu de méthylène à une concentration de 500 mg/l et de 200 mg/l de solution de cuivre sont agités avec des masses de 0,1 g d'adsorbant. Le pH initial des solutions est ajusté par des solutions d'acide chlorhydrique HCl[1M][8] et d'hydroxyde de sodium NaOH (1M) dans des intervalles compris entre 2 et 8 pour le bleu de méthylène et entre 2 et 6 pour le cuivre. Les mélanges des adsorbants et des adsorbats sont agités à une vitesse de 250 tr/min, pendant deux heures pour le bleu de méthylène et de trois heures pour la solution de cuivre, à température ambiante.

IV.2.4.2.b. Effet de masse du matériau OA

Une série de solutions de volume de 50 ml contenant 500 mg/l du bleu de méthylène et 200 mg/l de sulfate de cuivre sont mis en contact avec des masses variant de : 0,05; 0,1; 0,5 et 1 g. Les mélanges sont agités pendant deux heures pour le colorant et de trois heures pour la solution de cuivre, à température ambiante et à des pH déterminés auparavant.

IV.2.4.2.c. Cinétique d'adsorption du matériau OA

Des masses de 0,1 g d'adsorbant activé OA ont été ajoutées à des volumes de 50 ml, de solution de bleu de méthylène de concentration 500 mg/l et à 200 mg/l de solution de cuivre. Les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/min à un intervalle de temps de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 et 300 min à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.2.d. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau ON

Des expériences d'adsorption pour étudier l'effet de la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène et de la solution de sulfate de cuivre ont été réalisées dans un intervalle de concentration variant entre 50 mg/l à 700 mg/l dans les mêmes conditions opératoires de températures, pH et masse d'adsorbants déterminés auparavant.

IV.2.4.2.e. Isotherme d'adsorption du matériau OA

L'étude de l'isotherme, des masses de 0,1 g d'adsorbant activé OA sont ajoutées à des volumes de 50 ml de solution du bleu de méthylène de concentration variant entre (200 et 900 mg/l) et de solution de sulfate de cuivre entre (10 et 200 mg/l). Les mélanges avec le bleu de méthylène l'agitation dure deux heures, les mélanges avec la solution de cuivre le temps d'agitation est de trois heures. Tous les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/mn, à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.2.f. Effet de température du matériau OA

Des volumes de 50 ml de solutions du bleu de méthylène à une concentration de 500 mg/l et de 200 mg/l de solution de cuivre sont mélangées avec des masses de 0,1 g d'adsorbants activé OA à des pH déterminés. Les mélanges sont mis dans des flacons fermés et placés dans un bain marie contenant un thermostat qui permet le contrôle de la température (25, 30 et 40°C) pendant deux heures pour les solutions du bleu de méthylène; pour les mélanges de solution de cuivre avec les matériaux activés le temps de contact est de trois heures.

IV.2.4.3 Etude de l'adsorption du matériau CN

IV.2.4.3.a. Effet du pH du matériau CN

Des volumes de 50 ml de solutions du bleu de méthylène à une concentration de 200 mg/l et de 100 mg/l de solution de cuivre sont mélangées avec des masses de 1 g d'adsorbant brut CN. Le pH initial des solutions est ajusté par des solutions de l'acide chlorhydrique HCl (1M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (1M) dans des intervalles compris entre 2 et 6 pour le bleu de méthylène et entre 2 et 5 pour le cuivre. Les mélange des adsorbants et des adsorbats sont agités à une vitesse optimale de 250 tr/min pendant trois heures pour le bleu de méthylène est de quatre heures pour la solution de cuivre, à température ambiante.

IV.2.4.3.b. Effet de masse du matériau CN

Une série de solutions de volume de 50 ml du bleu de méthylène à 200 mg/l et de sulfate de cuivre à 100 mg/l sont mélangées avec des masse de : 0,5; 1; 2; 3 et 4 g. puis agités durant trois heures pour le colorant et quatre heures pour la solution de cuivre, à température ambiante et à des pH déterminés auparavant.

IV.2.4.3.c. Cinétique d'adsorption du matériau CN

Des masses de 1 g de l'adsorbant à l'état brut CN ont été ajoutées à des volumes de 50 ml de solution du bleu de méthylène de concentration 200 mg/l et à 100 mg/l de la solution de cuivre. Les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/min à un intervalle de temps de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 et 300 min, à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.3.d. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau CN

Des expériences d'adsorption de l'effet de la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène et de la solution de sulfate de cuivre ont été réalisées dans un intervalle de concentration compris entre 20 mg/l à 300 mg/l dans les mêmes conditions opératoires de températures, pH et masse d'adsorbants déterminées auparavant.

IV.2.4.3.e. Isotherme d'adsorption du matériau CN

Pour l'étude de l'isotherme, des masses de 1 g d'adsorbant brut sont ajoutées à des volumes de 50 ml de solution du bleu de méthylène de concentration variant entre (20 à 200 mg/l) et à la solution de sulfate de cuivre de concentration allant de (10 à 100 mg/l). Les mélanges avec le bleu de méthylène et la solution de cuivre sont agités respectivement pendant trois heures pour le bleu de méthylène et quatre heures pour la solution de sulfate de cuivre ; Tous les mélanges sont soumis à une vitesse de 250 tr/min à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.3.f. Effet de température du matériau CN

A des volumes de 50 ml, des solutions de bleu de méthylène à 200 mg/l et à 100 mg/l de solution de cuivre sont mélangés chacune avec des masses de 1 g des adsorbants CN bruts à des valeurs de pH déterminés. Les mélanges sont mis dans des flacons fermés et placés dans un bain marie thermostaté qui permet le contrôle de la température : 25, 30 et 40°C pendant trois heures pour les solutions du bleu de méthylène et quatre heures pour les mélanges de cuivre.

IV.2.4.4. Etude de l'adsorption du matériau CA

IV.2.4.4.a. Effet de pH du matériau CA

Des volumes de 50 ml des solutions de bleu de méthylène à une concentration de 500 mg/l et de 200 mg/l de solution de cuivre sont agités avec des masses de 0,1 g d'adsorbant CA. Le pH initial des solutions est ajusté par des solutions de l'acide chlorhydrique HCl (1M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (1M) dans des intervalles de temps compris entre 2 et 8 pour le bleu de méthylène et entre 2 et 6 pour le cuivre. Les mélanges des adsorbants et des adsorbats sont agités à une vitesse optimale de 250 tr/min, pendant deux heures pour le bleu de méthylène et trois heures pour la solution de cuivre, à température ambiante.

IV.2.4.4.b. Effet de masse du matériau CA

Une série de solutions de volume de 50 ml du bleu de méthylène à 500 mg/l et de 200mg/l pour le sulfate de cuivre sont mélangées avec des masse de : 0,05; 0,1; 0,5; 1 g. Les mélanges sont agités pendant deux heures pour le colorant et trois heures pour le sulfate de cuivre, à température ambiante et à des valeurs de pH déterminés auparavant.

IV.2.4.4.c. Cinétique d'adsorption et l'effet de concentration initiale du matériau CA

Des masses de 0,1 g d'adsorbant activé CA ont été ajoutées à 50 ml de solution pour le bleu de méthylène de concentration 500 mg/l et à de 200 mg/l pour la solution de cuivre. Les mélanges sont agités à une vitesse de 250 tr/min à un intervalle de temps de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 et 300 min, à température ambiante et à des pH déterminés.

IV.2.4.4.d. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau CA

Des expériences d'adsorption de l'effet de la concentration initiale de la solution du bleu de méthylène et de la solution de sulfate de cuivre ont été réalisées dans un intervalle compris entre 50 mg/l et 700 mg/l dans les mêmes conditions opératoires de températures, pH, masse d'adsorbants déterminés précédemment.

IV.2.4.4.e. Isotherme d'adsorption du matériau CA

Pour l'étude de l'isotherme, des masses de 0,1 g d'adsorbant activé CA sont ajoutées à des volumes de 50 ml de solution du bleu de méthylène de concentration variant entre (200 et 900 mg/l) et entre (10 et 200 mg/l pour la solution de sulfate de cuivre. Les mélanges avec le bleu de méthylène l'agitation dure deux heures, tandis qu'avec la solution de cuivre le temps d'agitation est de trois heures; tous les mélanges sont soumis à une vitesse de 250 tr/min, à température ambiante et à pH déterminé.

IV.2.4.4.f. Effet de température du matériau CA

Des volumes de 50 ml de solutions du bleu de méthylène à 500 mg/l et 200 mg/l de solution de cuivre à sont mélangés avec des masses de 0,1 g d'adsorbants activé CA à des pH déterminés; les mélanges sont mis dans des flacons fermés et placés dans un bain marie contenant un thermostat qui permet le contrôle de la température (25, 30 et 40°C) pendant deux heures pour les solutions du bleu de méthylène; pour les mélanges de cuivre avec les matériaux activés sont mis trois heures en contact.

IV.3. Conclusion

La description des procédures expérimentales d'adsorption ainsi que l'influence des paramètres opératoires qui influent aussi bien sur les équilibres d'adsorption que sur la cinétique d'adsorption, nécessite le plus grand soin afin de permettre la reproductibilité des résultats.

Le choix des variables opératoires et le choix des intervalles de leur variation a été mené de manière à pouvoir déterminer les conditions optimales pour l'adsorption ce qui permettra d'effectuer les comparaisons nécessaires.

Dans le prochain chapitre (chapitre V) nous regroupons tous les résultats de la caractérisation des matériaux décrite dans le chapitre III ainsi que les résultats d'adsorption décrits dans le chapitre IV.

Références Bibliographiques

- [1] Swinehart, D.F.: The Beer Lambert law, *Journal of Chemical Education*, 39(7), 1962 pp 333.
- [2] Pipiska, M., Valica, M., Partelova, D., et al.: Removal of synthetic dyes by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia Dubyana*: A batch bisorption study, *Environments*, 5(10), 2018.
- [3] Serpaud, B., Al-shukry, R., Casteignau, M., et al.: Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment Heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb) by superficial stream sediments: effects of pH, temperature and sediment composition, *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, 7(4), 1994.
- [4] Kifuani, K.M., Kifuani Kia Mayeko, A., Noki Vesituluta, P., et al.: Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii Naudin*, *International Journal of Biological and Chemical Science*, 12(1), 2018 pp 558-575.
- [5] Kveeshwar, A.R., Ponnusamy, S.K., Revellamec, E.D., et al.: Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 2018 pp107-122.
- [6] Ho, Y.S et Wang, C.C.: Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39, 2004 pp 759-763.
- [7] Krowiak, A.W.: Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies, *Europeen Journal of Wood and Wood Products*, 71, 2013 pp 227–236.
- [8] Ouvrard, S, «Couplage matériau-procédé d'adsorption pour l'élimination sélective d'arsenic présent en traces dans les eaux», Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2001.

Chapitre V :
Résultats et discussion
de la caractérisation
des matériaux

Chapitre V : Résultats et discussion de la caractérisation des matériaux élaborés

V.1. Introduction

Ce chapitre décrit les résultats de caractérisation des adsorbants préparés à base des écaillés de fruits de chêne et de casuarina à l'état brut et à l'état activé. Les résultats obtenus sont interprétés et la comparaison des caractéristiques des adsorbants préparés est donnée.

V.2 Résultats de la caractérisation des écaillés de fruits de chêne et de casuarina

V.2.1. Les résultats de caractérisation du matériau ON

V.2.1.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau ON

La figure V.1 présente les courbes TG et DTG des adsorbants à l'état brut du matériau ON.

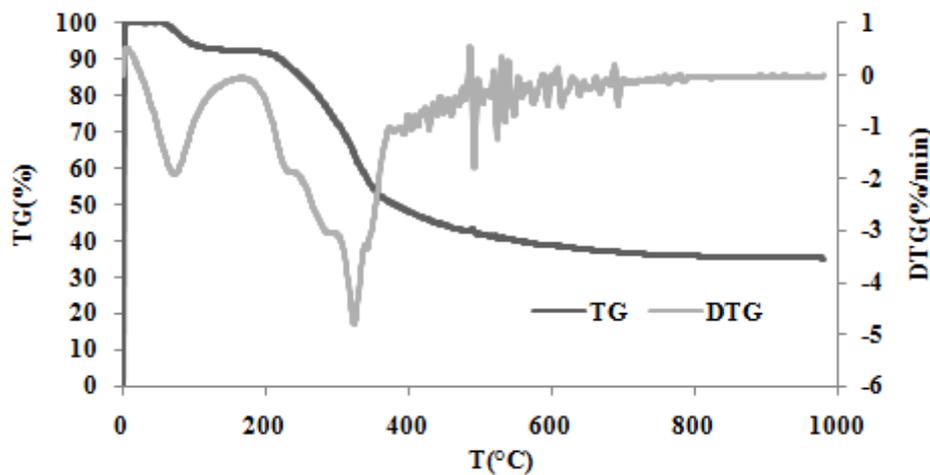


Figure V.1 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant ON.

L'adsorbant à l'état brut ON présente trois étapes de perte de masse engendrée par la décomposition et la dégradation des constituants majoritaires de la biomasse. La première étape correspond à la déshydratation où la température est inférieure à 150°C comme c'est rapporté dans la littérature [1]; La deuxième étape observée dans l'intervalle de température comprise entre 200 et 500°C peut être expliquée par le phénomène de décomposition de l'hémicellulose de 225 à 325°C[2] puis de la cellulose entre 350 et 375°C

[2], et au-delà de 375 à 500°C par la dégradation de la lignine [3] correspondant à la troisième étape.

V.2.1.2L'analyse texturale du matériau ON

La figure V.2(a)présente la distribution des pores et (b) l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K du matériau ON.

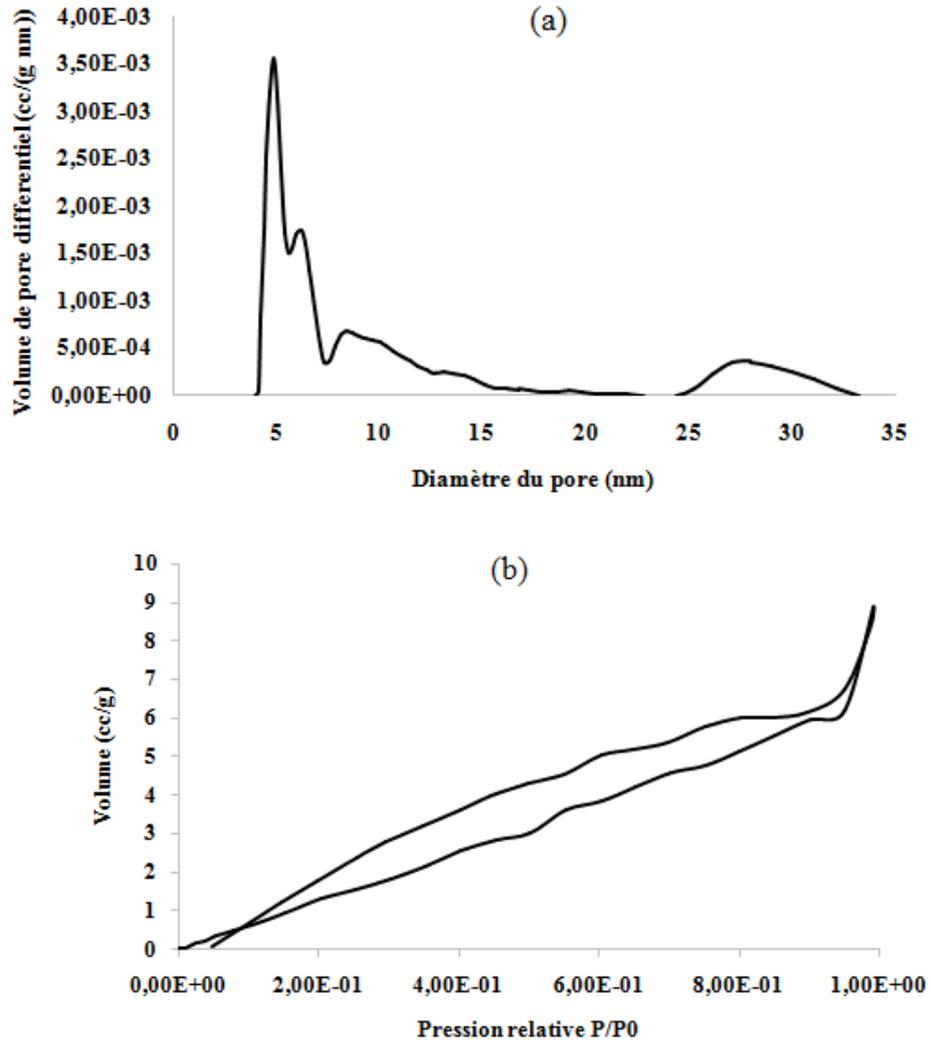


Figure V.2(a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote du matériau ON.

Tableau V.1Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau ON.

L'adsorbant	La surface spécifique BET (m ² /g)	La surface micropores (m ² /g)	Le volume micropores (cc/g)	La surface mesopores (m ² /g)	Le volume mesopores (cc/g)	L'indice d'iode (mg/g)
ON	6	0	0	6	0,010	45

L'écaille de chêne à l'état brut (ON) présente une faible porosité, et la figure V.2 (a) et (b) confirment les résultats obtenus par l'adsorption de l'azote à 77K.

Cette faible porosité déterminée pour le matériau brut est en accord avec la littérature de caractérisation des matériaux à l'état brut [4] où la présence des micropores est significative.

V.2.1.3 Le pH_{pcz} du matériau ON

La figure V.3 montre que le pH_{pcz} obtenu pour l'adsorbant à l'état brut ON a une valeur de 3,5. On peut dire que l'adsorption du bleu de méthylène et les ions de cuivre est favorable car la surface des adsorbants est chargée négativement due à la présence des ions hydroxyde OH^- ; Il y a donc une force d'attraction entre la surface adsorbante et le colorant basique. Il en est de même pour les ions positifs du cuivre [5].

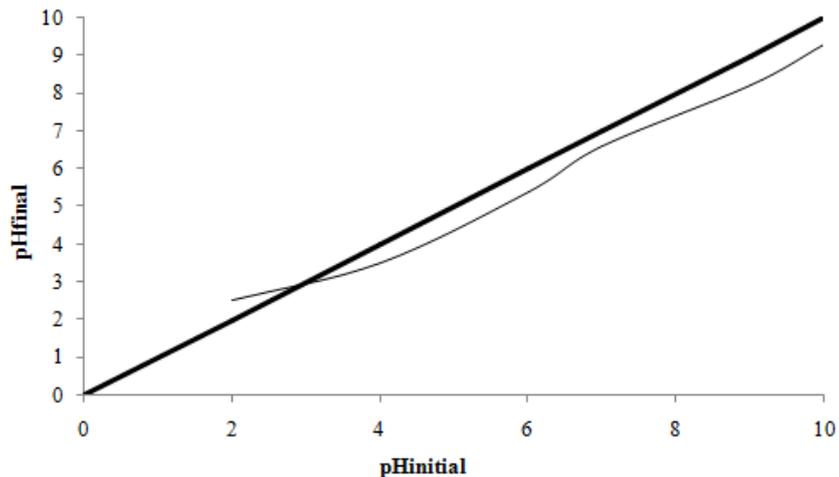


Figure V.3 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau ON.

V.2.2 Les résultats de caractérisation du matériau OA

V.2.2.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau OA

La figure V.4 présente les courbes TG et DTG des adsorbants à l'état brut du matériau OA. Pour l'adsorbant activés OA les courbes représentent une augmentation rapide jusqu'à 150°C due à une certaine quantité d'eau contenue dans les échantillons. Au-delà de cette température des groupes fonctionnels de surface non stable peuvent être décomposés lors de cette étape qui sont formés lors de l'activation chimique avec l'acide phosphorique [6] suivi d'une stabilité thermique à une température de 600°C dû à la calcination des

adsorbants, au-delà la décomposition continue pour des températures plus élevées mais avec une faible perte de masse.

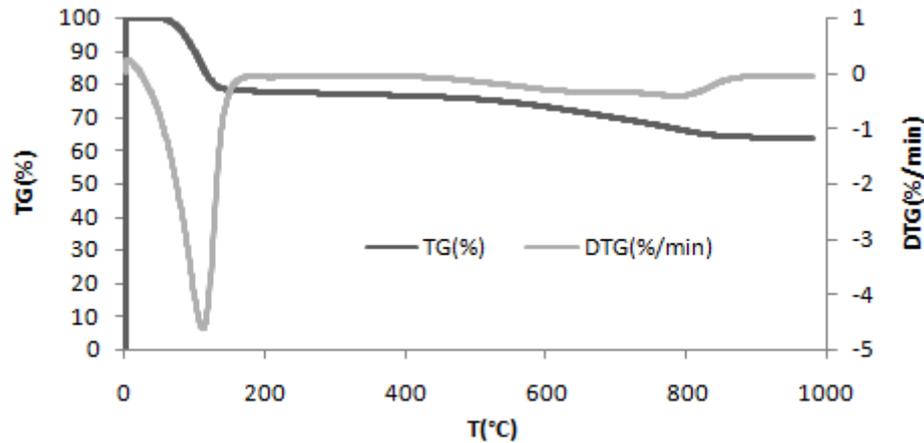


Figure V.4 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant OA.

Ces pertes de masse sont en accord avec celles obtenues lors de la décomposition thermique de la biomasse [7]. L'analyse thermogravimétrique permet de confirmer la température d'activation physique. Elle permet aussi de déterminer les pertes de masses au cours du processus d'activation à une température donnée.

V.2.2.2 L'analyse texturale du matériau OA

La distribution de la taille des pores et l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau OA sont représentés sur la figure V.5 (a) et (b).

L'adsorbant activé OA présente une microporosité importante (diamètre des pores inférieur à 2 nm) ; le matériau OA est microporeux. L'activation chimique avec l'acide phosphorique élargit les pores comme cela est décrit par plusieurs études [8] ; Par contre l'activation physique fait croire le nombre de pores lors du processus [9] il en résulte alors une surface spécifique élevée [10]. Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K ont été étudiées afin de justifier les résultats obtenus auparavant et classer les adsorbants selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

La figure V.5(b) représente une isotherme du type I pour le matériau OA avec une évolution légère qui confirme la présence d'une surface chargée de micropores et de quelques mésopores.

La valeur élevée de l'indice d'iode confirme les résultats de BET et la surface spécifique importante, ce qui explique le caractère microporeux du matériau brut OA et montre l'influence de l'activation et le mode de traitement du matériau.

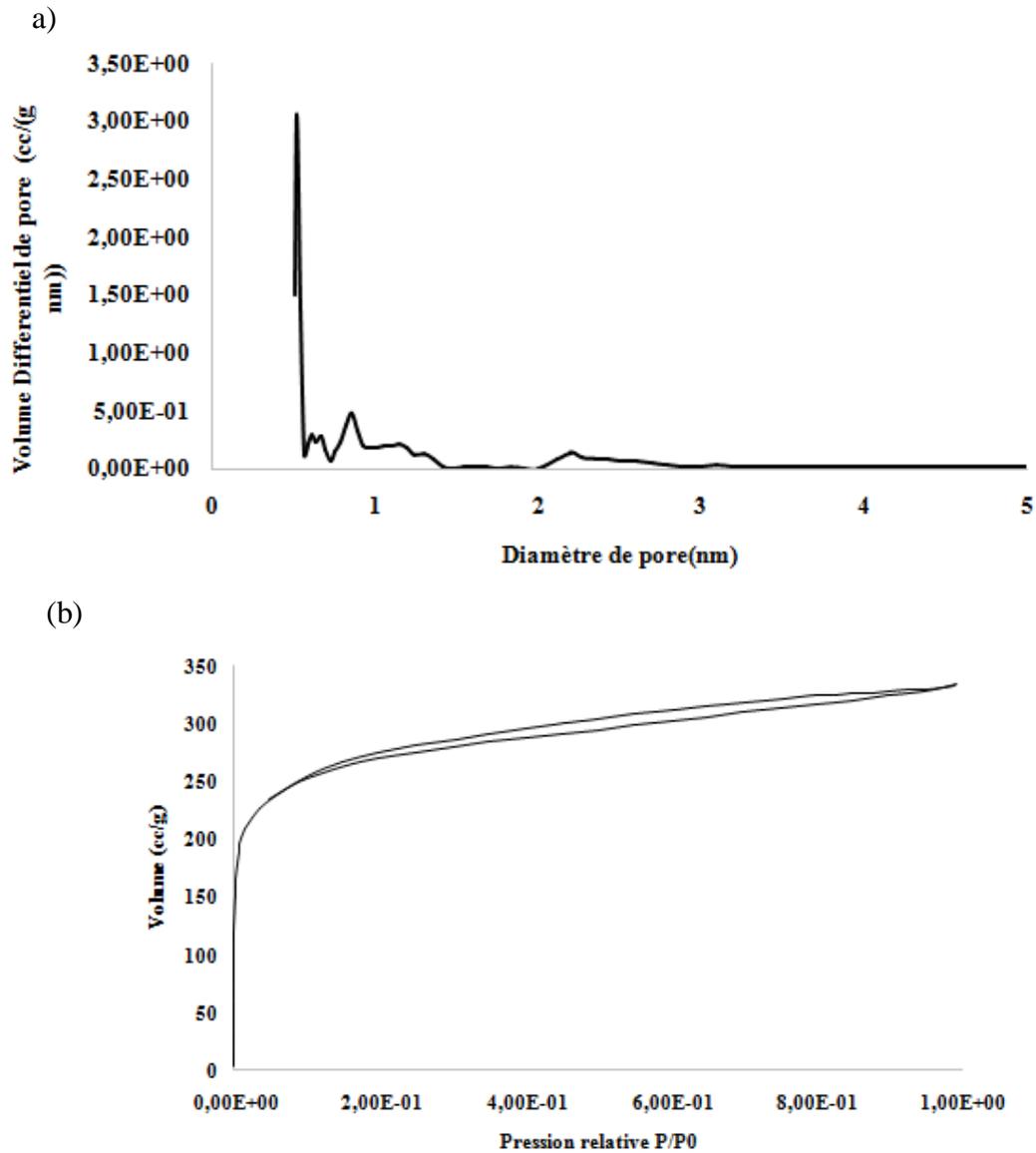


Figure V.5 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau OA.

Tableau V.2 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau OA.

L'adsorbant	La surface spécifique BET (m ² /g)	La surface des micropores (m ² /g)	Le volume of micropores (cc/g)	La surface of mesopores (m ² /g)	Le volume of mesopores (cc/g)	L'indice d'iode (mg/g)
OA	1041	850	0,296	191	0,179	692

V.2.2.3. Le pH_{pcz} du matériau OA

L'observation graphique du pH_{pcz} du matériau OA sur la figure V.6, montre que le pH_{pcz} obtenu pour l'adsorbant activé OA est de 4,8.

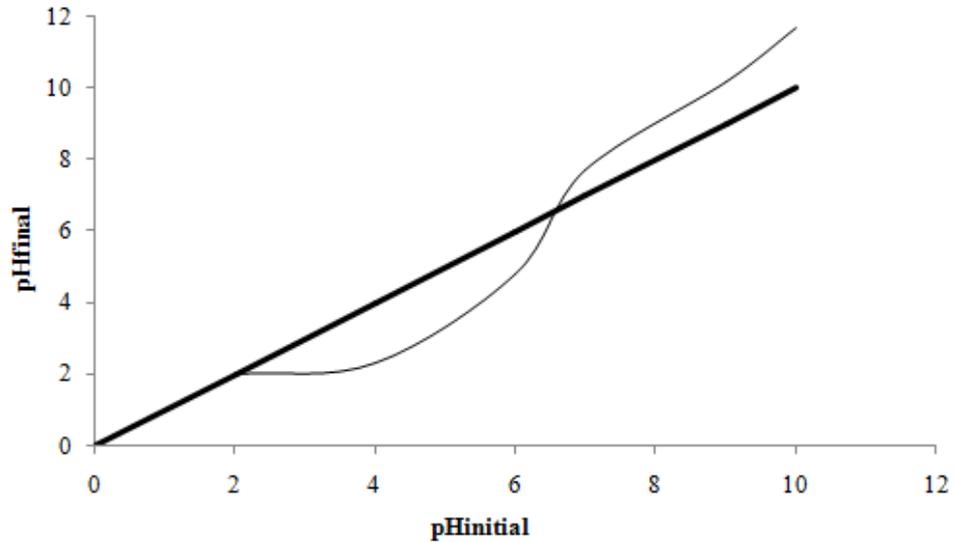


Figure V.6 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau OA.

V.2.3 Les résultats de caractérisation du matériau CN

V.2.3.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau CN

L'analyse thermogravimétrique du matériau CN est donnée par les courbes TG et DTG de la figure V.7.

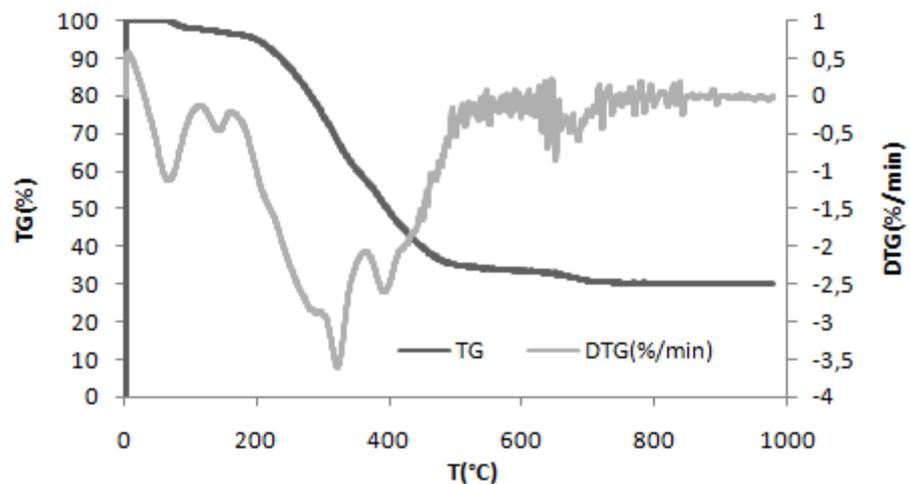


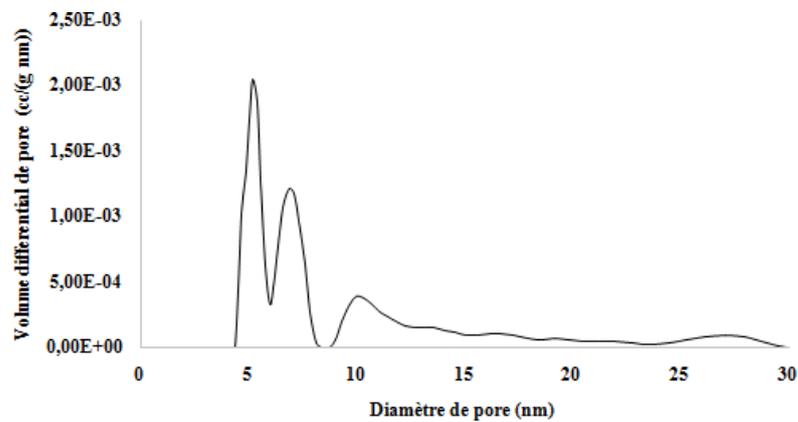
Figure V.7 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant CN.

L'analyse thermogravimétrique du matériau CN reflète le même processus de la décomposition de la biomasse à son état naturel[11] ; trois étapes sont montrées sur la figure V.7, qui reflète la déshydratation et la décomposition de l'hémicellulose, puis la dégradation de la cellulose et dernière étape dégradation de la lignine.

V.2.3.2 L'analyse texturale du matériau CN

La distribution de taille des pores et l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K est montrée sur la figure V.8.

(a)



(b)

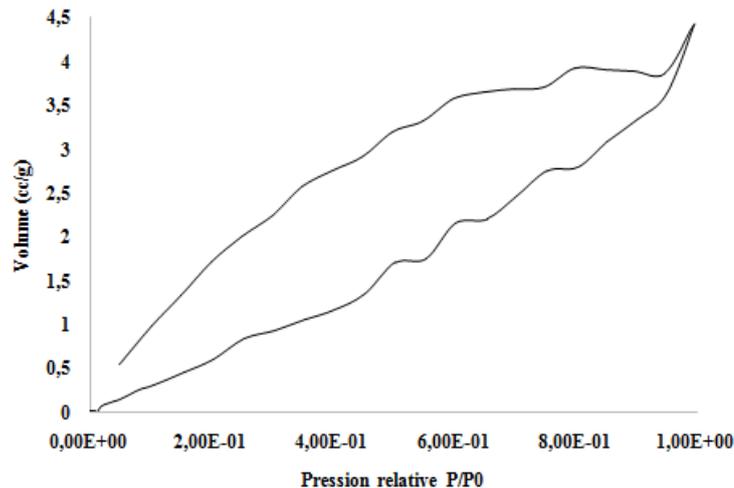


Figure V.8 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau CN.

Tableau V.3 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau CN.

L'adsorbant	Surface spécifique BET (mg ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)	Volume of micropores (cc/g)	Surface of mesopores (m ² /g)	Volume of mesopores (cc/g)	L'indice d'iode (mg/g)
CN	3	0	0	3	0,006	23

Le matériau brut CN est caractérisé par l'absence des micropores et des mésopores, cela est confirmé par les valeurs calculées à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K. Dans le tableau V.3, on trouve les valeurs de la surface spécifique qui est négligeable pour les micropores et les mésopores. On peut dire que le matériau brut CN peut être considéré comme un adsorbant macroporeux. En ce qui concerne le volume poreux (0,006 cc/g) des mésopores présenté dans le tableau V.3 qu'il est négligeable.

V.2.3.3 le pH_{pcz} du matériau CN

On observe sur la courbe du pH_{pcz} du matériau CN de la figure V.9 que la valeur obtenue du pH_{pcz} de l'adsorbant à l'état brut CN est de 3,9. Ceci peut être attribué à l'acidité du sol, donné par la production des fruits.

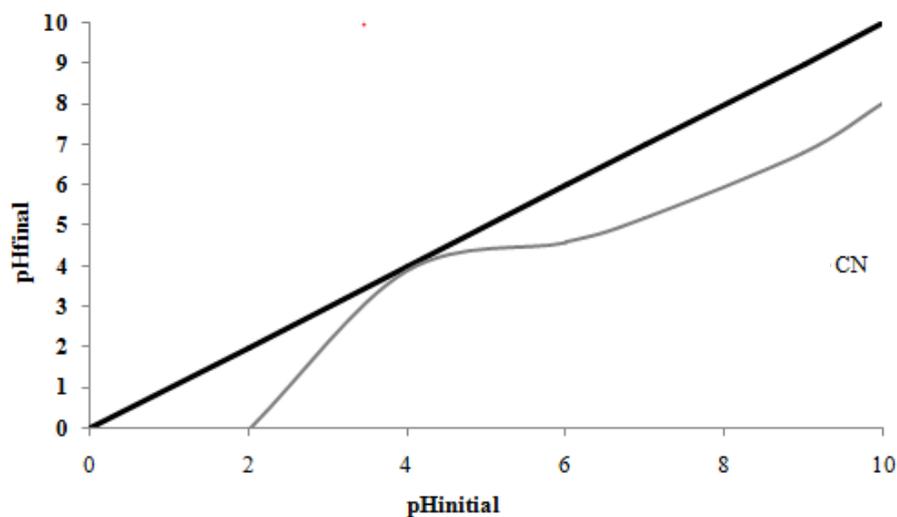


Figure V.9 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau CN.

V.2.4 Les résultats de caractérisation du matériau CA

V.2.4.1 L'analyse thermogravimétrique du matériau CA

L'analyse thermogravimétrique du matériau CA donnée par les courbes TG et DTG de la figure V.10, montre une désorption de la quantité d'eau contenue dans le matériau jusqu'à

150°C. La décomposition du matériau continue au-delà de cette température jusqu'à atteindre une stabilité thermique.

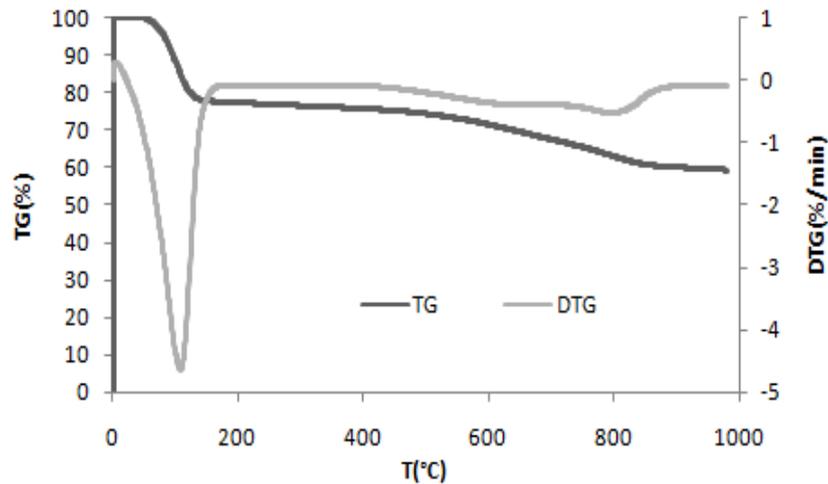


Figure V.10 Les courbes de TG et de DTG de l'adsorbant CA.

V.2.4.2 L'analyse texturale du matériau CA

La distribution de la taille des pores et l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K est montrée sur la figure V.11. Celle-ci montre une porosité considérable du matériau activé CA qui est considéré comme un matériau micro et mésoporeux car il contient des micropores et des mésopores importants dont les valeurs sont représentées dans le tableau V.4.

L'adsorption par le matériau activé CA présente une isotherme du type IV où l'évolution est bien observée et est expliquée par la présence des micropores et des mésopores.

Tableau V.4 Les valeurs de la surface spécifique et l'indice d'iode du matériau CA.

L'adsorbant	La surface spécifique BET (mg ² /g)	La surface des micropores (m ² /g)	Le volume of micropores (cc/g)	La surface of mesopores (m ² /g)	Le volume of mesopores (cc/g)	L'indice d'iode (mg/g)
CA	990	675	0,260	315	0,365	960

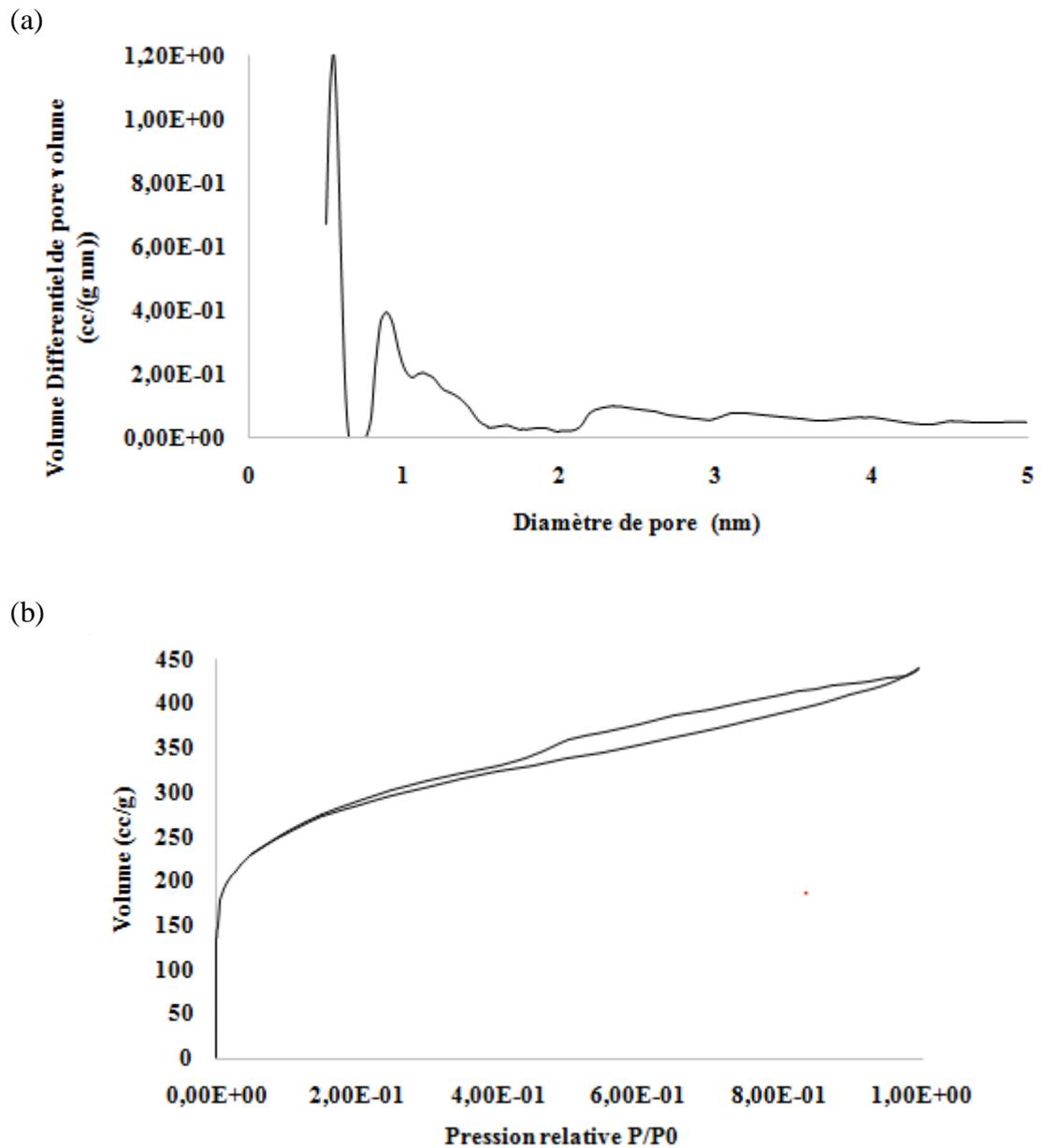


Figure V.11 (a) La distribution de la taille des pores et (b) l'isotherme de l'adsorption de l'azote à 77K du matériau CA.

V.2.4.3 le pH_{pcz} du matériau CA

L'observation de la courbe pH_{pcz} du matériau CA de la figure V.12, montre que la valeur du pH_{pcz} du matériau activé CA est de 4,2.

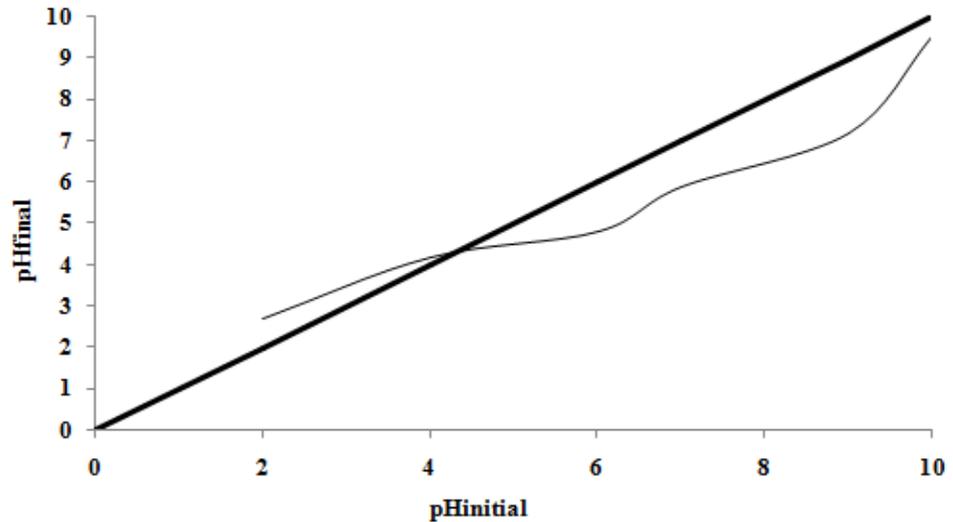


Figure V.12 La représentation graphique du pH_{pcz} du matériau CA.

V.3. Conclusion de la caractérisation des écailles de fruits de chêne et de casuarina

L'analyse thermique montre que la température d'activation des charbons actifs préparés a permis d'obtenir un charbon actif stable à partir des biomasses valorisées, ce qui est le cas de plusieurs biomasses étudiées à cette température [12]. Les analyses thermogravimétriques ont permis de déduire que les matières volatiles ont été réduites, ce qui a conduit à la fixation de carbone, qui donne une stabilité au charbon actif résultant [13].

L'étude de l'isotherme de l'azote et la détermination de l'indice d'iode ont permis de déduire plusieurs données qui pourront caractériser les adsorbants préparés tels que : la surface spécifique, la surface des micropores et des mésopores et les volumes poreux.

Les deux méthodes étudiées pour la détermination de la surface spécifique et l'indice d'iode ont donné des résultats similaires.

La porosité des adsorbants à l'état brut (ON et CN) est négligeable et ils sont considérés comme des matériaux non-poreux. La porosité des matériaux activés OA et CA est considérable et significative.

V.4. La comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de chêne à l'état brut et activé ON et OA

La comparaison entre les biomasses à l'état naturel et les biomasses à l'état activé permet de déduire le matériau le plus adéquat pour l'adsorption. Le tableau V.5 montre une comparaison entre les valeurs de la surface spécifique, les surfaces, les volumes des micropores et des mésopores et l'indice d'iode.

Tableau V.5. Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants brut et activé ON et OA.

L'adsorbant	ON	OA
La surface spécifique BET (m ² /g)	6	1041
La surface des micropores (m ² /g)	0	850
Le volume des micropores (cc/g)	0	0.296
La surface des mésopores (m ² /g)	6	191
Le volume des mésopores (cc/g)	0.010	0.179
L'indice d'iode (mg/g)	45	692

Le matériau OA présente une porosité plus importante que le matériau ON à l'état brut, la présence des micropores est plus remarquable pour l'adsorbant activé que pour la biomasse brute. L'efficacité de l'activation a permis d'obtenir un matériau ayant une grande porosité; l'imprégnation des matériaux dans l'acide phosphorique permet la diffusion des ions PO₄³⁻ et l'intégration dans la partie de la lignocellulose qui constitue la biomasse[14] et accélère la carbonisation du matériau lors de la pyrolyse[15]. L'activation physique à température élevée augmente l'agitation des constituants de la biomasse pour créer une porosité du matériau.

V.5 La comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de casuarina à l'état brut et activé CN et CA

La comparaison de la caractérisation texturale entre l'écaille de fruit de chêne à l'état brut et activé CN et CA est donnée dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants brut et activé CN et CA.

L'adsorbant	CN	CA
La surface spécifique BET (mg ² /g)	3	990
La surface des micropores (m ² /g)	0	675
Le volume des micropores (cc/g)	0	0.260
La surface des mésopores (m ² /g)	3	315
Le volume des mésopores (cc/g)	0.006	0.365
L'indice d'iode (mg/g)	23	960

Le matériau activé CA est caractérisé par la présence mixte des micropores et des mésopores, par contre le matériau brut possède une faible porosité. L'adsorption des substances au sein du matériau CA est plus conséquente grâce au caractère microporeux et mésoporeux.

V.6. Comparaison entre la caractérisation de l'écaille de fruits de chêne et de casuarina à l'état activé OA et CA

Le choix des deux biomasses écaille de fruit de chêne et de fruit de casuarina ainsi que le mode de traitement effectué pour les deux types de matériaux avait pour but de les caractériser et d'en déduire la biomasse la plus performante pour être utilisée comme adsorbant. Le tableau V.7 montre la comparaison entre les deux adsorbants activés.

Tableau V.7. Les valeurs de la surface spécifique, surfaces et volumes poreux et l'indice d'iode des adsorbants activés OA et CA.

L'adsorbant	OA	CA
La surface spécifique BET (mg ² /g)	1041	990
La surface des micropores (m ² /g)	850	675
Le volume des micropores (cc/g)	0.296	0.260
La surface des mésopores (m ² /g)	191	315
Le volume des mésopores (cc/g)	0.179	0.365
L'indice d'iode (mg/g)	692	960

Le tableau V.7 présente les valeurs de la texture des deux matériaux et met en évidence que le matériau OA contient un volume important de micropores par rapport au matériau CA. Le matériau OA peut être considéré comme un adsorbant microporeux.

Le matériau CA contient également des micropores et des mésopores, ce qui permet de lui conférer un caractère mixte comme un adsorbant microporeux et mésoporeux. Cette mixité lui permet de retenir au mieux les substances à l'intérieur des molécules[16].

V.7 Conclusion

Les deux adsorbants activés (OA et CA) présentent des performances plus intéressantes pour l'adsorption contrairement aux adsorbants bruts ON et CN.

Les deux matériaux CA peuvent être considérés comme de bons adsorbants obtenus grâce aux traitements physico-chimiques décrits dans notre étude lors de leur élaboration.

Références Bibliographiques

- [1] Ibanez, E.F.: «Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse Doctorat, Université Neuchâtel, Suisse 2002.
- [2] Cavagnol, S.: «Approche multi échelle de l'emballlement des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique : de la cinétique chimique au lit de particules», Thèse Doctorat, Ecole Central de Paris, France 2013.
- [3] Khelfa, A.: «Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique», Thèse Doctorat, Université Lorraine, France 2009.
- [4] Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle J.F., Meneses Rodríguez J.M., et al.: Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents, *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 2006 pp 103–108.
- [5] Doboy, E.K., Adjia, H.Z et Kanga, R.: Production and Characterization of Rice Husk Biosorbent from Far North Cameroon, *Environment and Pollution*, 8 (2), 2019.
- [6] Bazan, A., Nowicki, P., Połrolniczak, P., et al.: Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 2016 pp 1199–1204.
- [7] Vyas, A., Chellappa, T et Goldfarb, J.L.: Porosity development and reactivity changes of coal–biomass blends during co-pyrolysis at various temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 2017 pp 79–88.
- [8] Balogouni, C.K., Bawa, M.L., Osseni, S., et al.: Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco, *International Journal of Biological and Chemical Science*, 9(1), 2015 pp 563-580.
- [9] Kang, S., Fu, F., Deng, Z., et al.: Valorization of Biomass Hydrolysis Waste: Activated Carbon from Humins as Exceptional Sorbent for Wastewater Treatment, *Sustainability*, 10, 2018 pp 1795.
- [10] Stefelova, S., Zelenka, T et Vaclav.S.: Biosorption (removing) of Cd(II), Cu(II) and methylene blue using biochar produced by different pyrolysis conditions of beech and spruce sawdust, *Wood Science and Technology*, 51, 2017 pp 1321–1338.
- [11] Alvarado Flores, J.J., Rutiaga Quinones, J.G., Avalos Rodriguez.M.L., et al.: Thermal Degradation Kinetics and FT-IR Analysis on the Pyrolysis of *Pinus pseudostrobus*, *Pinus leiophylla* and *Pinus montezumae* as Forest Waste in Western Mexico, *Energies*, 13, 2020 pp 969.

- [12] Jia, L., Fan, B.G., Li, B., et al.: Effects of pyrolysis mode and particle size on the microscopic characteristics and mercury adsorption characteristics of biomass char, *Bioresources*, 13(3),1999 pp 5450- 5471.
- [13] Zbair, M., Bottlinger, M., Ainassaari, K., et al.: Hydrothermal Carbonization of Argan Nut Shell: Functional Mesoporous Carbon with Excellent Performance in the Adsorption of Bisphenol A and Diuron, *Waste and Biomass Valorization*, 11, 2020 pp 1565–1584.
- [14] Lim, W.C., Srinivasakannan, C et Balasubramanian, N.: Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(2), 2010 pp 181-186.
- [15] Mi, T., Chen, L., Xin.S.Z., et al.: Activated carbon from the Chinese herbal medicine waste by H_3PO_4 activation , *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- [16] Pourmortazavia, S.M., Rahimi-Nasrabadib, M., Aghazadehd.M., et al.: Optimized routes for the preparation of gadolinium carbonate and oxide nano-particles and exploring their photocatalytic activity, *Water and Desalination*, 74, 2017 pp 316–325.

Chapitre VI :

Résultats et discussion
de l'adsorption du bleu
de méthylène et du
cuivre

Chapitre VI : Résultats et discussion de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre

VI.1. Introduction

Dans ce qui suit, nous présentons et analysons les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et des ions de cuivres, en solutions aqueuses, par les adsorbants que nous avons élaborés : écaillés de fruits de chêne et de casuarina à l'état brut et activé. Nous présentons successivement :

- l'effet des variables opératoires (pH, masse d'adsorbant, concentration initiale des solutés sur les rendements d'adsorption) ;
- la cinétique d'adsorption des différents systèmes (adsorbat-adsorbant) ainsi que la modélisation de cette cinétique en utilisant plusieurs modèles cinétiques (modèles du pseudo-premier ordre, du deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire). Les paramètres de chaque modèle seront déterminés ;
- les équilibres d'adsorption pour les différents systèmes et la modélisation des isothermes à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich ;
- les effets énergétiques de l'adsorption par la détermination des énergies libres, enthalpies libres et entropies mise en jeu pour les différents systèmes

VI.2. Résultats de l'adsorption par les écaillés de fruits de chêne et de casuarina

VI.2.1 Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON

VI.2.1.1 Effet de pH du matériau ON

La figure VI.1 présente l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par l'adsorbant à l'état brut ON.

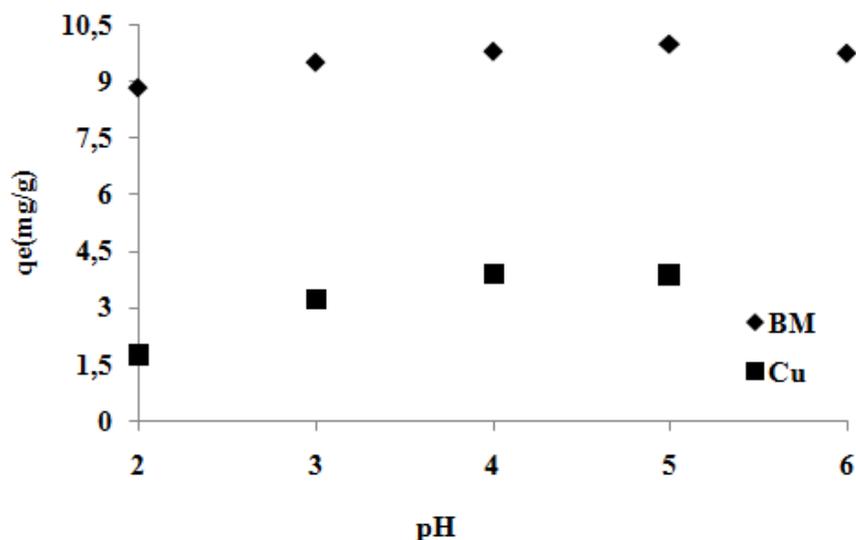


Figure VI.1 Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

La figure VI.1 représentant l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON, met en évidence que la quantité adsorbée du bleu de méthylène est relativement stable à pH variant de 2 à 6. L'examen plus attentif montre que la quantité adsorbée du bleu de méthylène est meilleure à pH 5. A des pH plus faibles, la quantité du colorant diminue car cela est dû à la répulsion entre la surface positive des adsorbants à pH inférieur aux valeurs de pH_{pcz} obtenus précédemment et la surface positive du colorant basique le bleu de méthylène, la compétition des ions hydrogènes est moins favorable pour accéder aux sites actifs à ces valeurs de pH [1].

Le pH le plus appréciable pour l'adsorption du cuivre par le matériau ON est 4. Les valeurs de pH de l'adsorption des ions de cuivre sont similaires à ce qui a été rapporté dans des études récentes [2,3]. A pH supérieur à 6,5 une diminution de la quantité adsorbée de cuivre est observée dû à la précipitation des ions de cuivre en $Cu(OH)_2$ à pH élevé [4].

VI.2.1.2 Effet de la masse d'adsorbant du matériau ON

La figure VI.2 montre l'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

L'adsorption du bleu de méthylène et les ions de cuivre a été effectuée à des intervalles de masse des adsorbants différents.

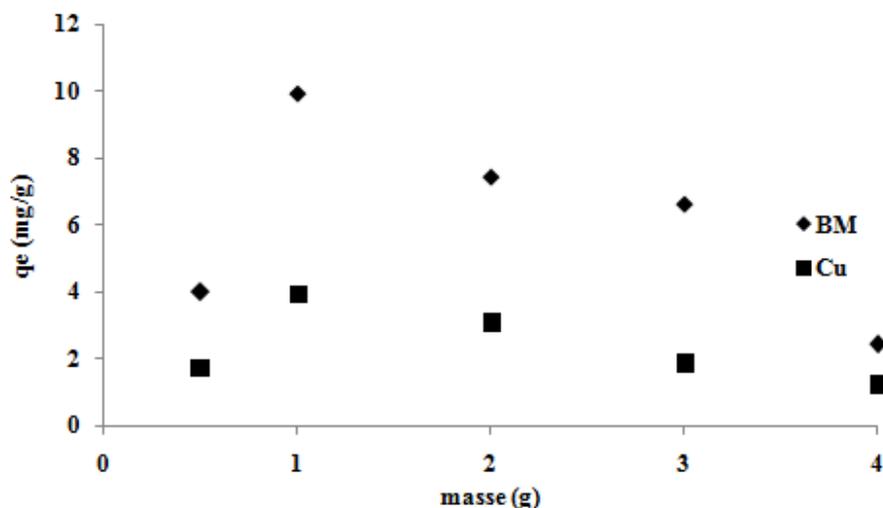


Figure VI.2 Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Les courbes montrent une évolution de la capacité d'adsorption en fonction de l'augmentation de la dose d'adsorbant. Les résultats montrent que pour une masse de 1 g d'adsorbant la quantité adsorbée est maximale. L'occupation des sites actifs à une dose d'adsorbant donnée est certainement dû à la réduction de sites de la surface des matériaux [5,6]. Une saturation des sites actifs est prévue à des doses élevées d'adsorbant.

VI.2.1.3. Cinétique d'adsorption du matériau ON et modélisation

La figure VI.3 représente la cinétique d'adsorption du cuivre par le matériau ON.

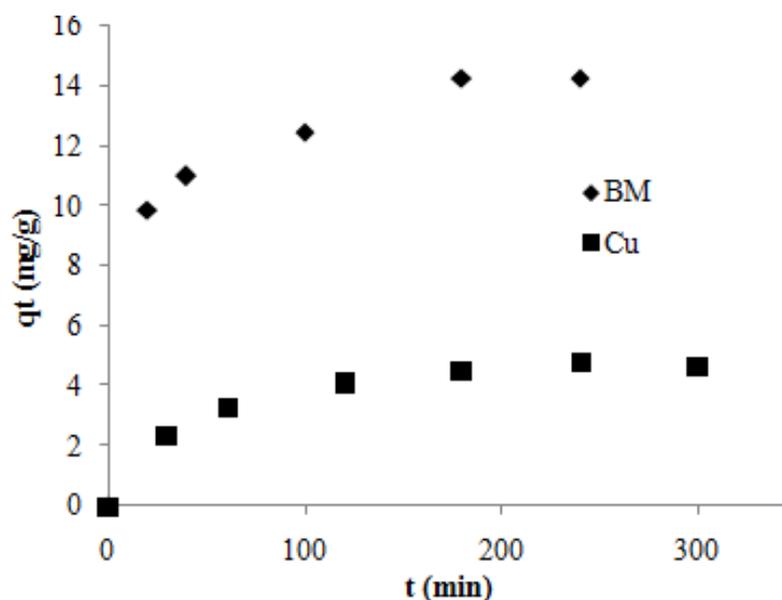


Figure VI.3. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du cuivre par le matériau ON ($m=1g$, $C_{0\text{ BM}}=200\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=5$, $C_{0\text{ Cu}}=100\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{Cu}}=4$, $T=25^\circ\text{C}$, $v=250\text{tr/min}$, $V=50\text{ml}$).

La détermination du temps de contact optimal pour l'adsorption permet par la suite d'évaluer l'équilibre thermodynamique du processus de rétention [7]. L'évolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON en fonction du temps est illustrée sur la figure VI.3. La rétention du bleu de méthylène est achevée après trois heures et pour les ions de cuivre l'équilibre est atteint après quatre heures de contact.

Modèle du pseudo-premier ordre

La figure VI.4 est une représentation de la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du cuivre par le modèle par le modèle du pseudo-premier ordre du matériau ON.

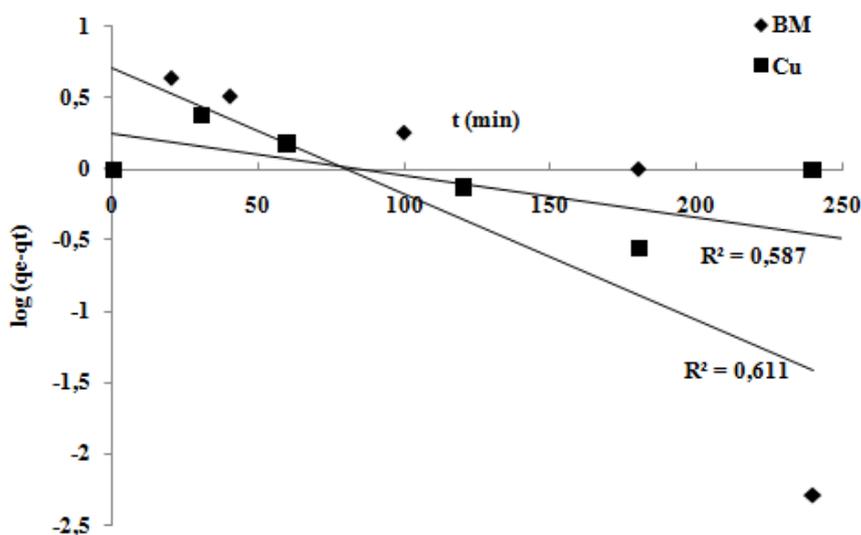


Figure VI.4 Représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre par le matériau ON.

La linéarisation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON n'est pas décrite par ce modèle car les coefficients de corrélations sont faibles.

Modèle du pseudo-deuxième ordre

La figure VI.5 est une représentation de la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle du pseudo-deuxième ordre du matériau ON.

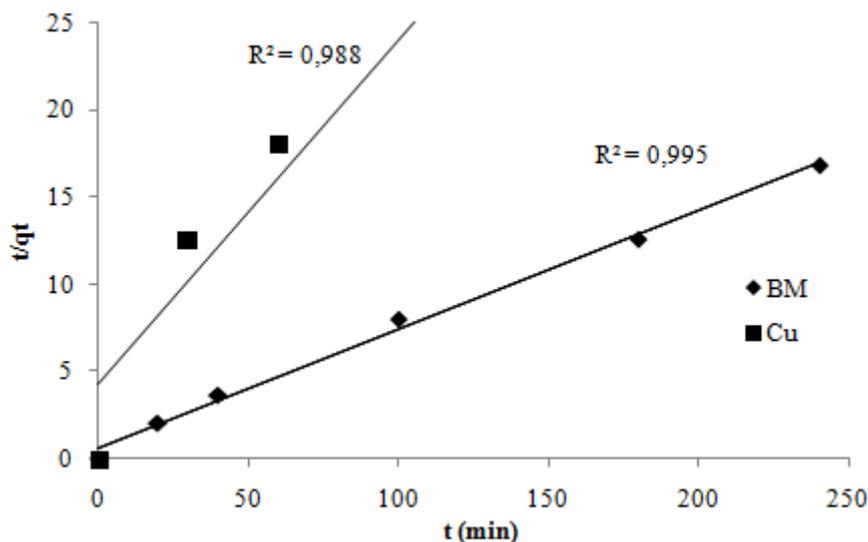


Figure VI.5 Représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

La modélisation du modèle du pseudo-deuxième ordre d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre est représentée la figure VI.5.

L'adsorption du bleu de méthylène par l'adsorbant à l'état brut ON obéit au modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre dont le coefficient de corrélation est satisfaisant. Des études récentes ont montré que L'adsorption du bleu de méthylène est mieux décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre [8].

La modélisation de la cinétique de l'adsorption du cuivre est favorisée par le modèle du pseudo-deuxième ordre avec un coefficient de corrélation proche de l'unité.

Modèle de diffusion intraparticulaire

La figure VI.6 représente la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de diffusion intraparticulaire du matériau ON.

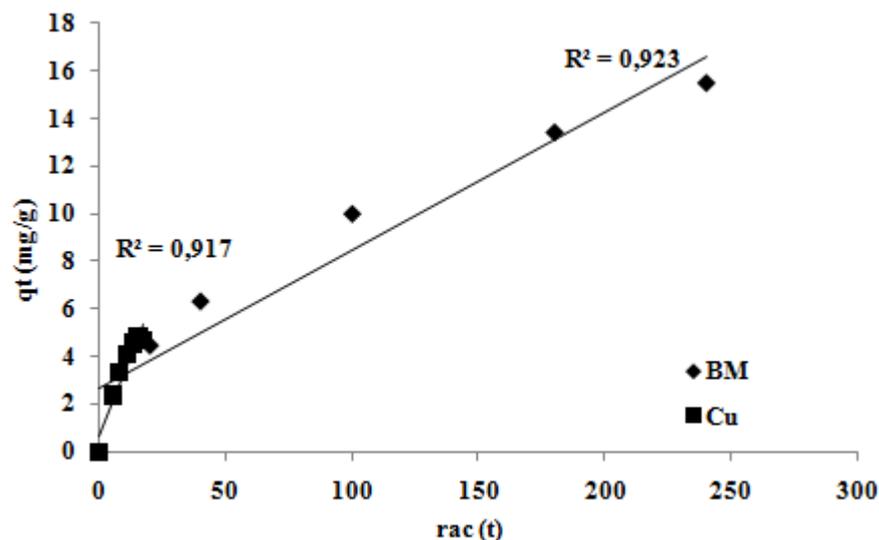


Figure VI.6 Représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

La linéarisation du modèle de diffusion intraparticulaire du bleu de méthylène et du cuivre qui peut être aussi décrite par le modèle de l'intraparticulaire, un processus de diffusion peut être attribué.

Tableau VI.1 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Le modèle cinétique	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle du pseudo premier ordre	q_{e1} (mg/g)	3	2
	K_1 (min^{-1})	0,011	0,006
	R_1^2	0,587	0,611
Le modèle du deuxième ordre	q_{e2} (mg/g)	10	5
	K_2 (g/mg.min)	0,25	0,23
	R_2^2	0,995	0,988
Le modèle de diffusion intraparticulaire	K_{int} ($\text{mg} \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	0,71	0,272
	C	0,678	0,654
	R_3^2	0,923	0,917
La valeur expérimentale	q_{exp} (mg/g)	8	4,81

Le tableau VI.1 regroupe les paramètres calculés à partir de la modélisation de la cinétique, les valeurs expérimentales sont proches des valeurs calculées par le modèle du pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbants bleu de méthylène et cuivre, contrairement aux valeurs d'adsorption calculées par le modèle pseudo-premier ordre et la diffusion intraparticulaire qui sont largement différentes à celle des valeurs expérimentales.

VI.2.1.4 Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau ON

La figure VI.7 représente l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau ON.

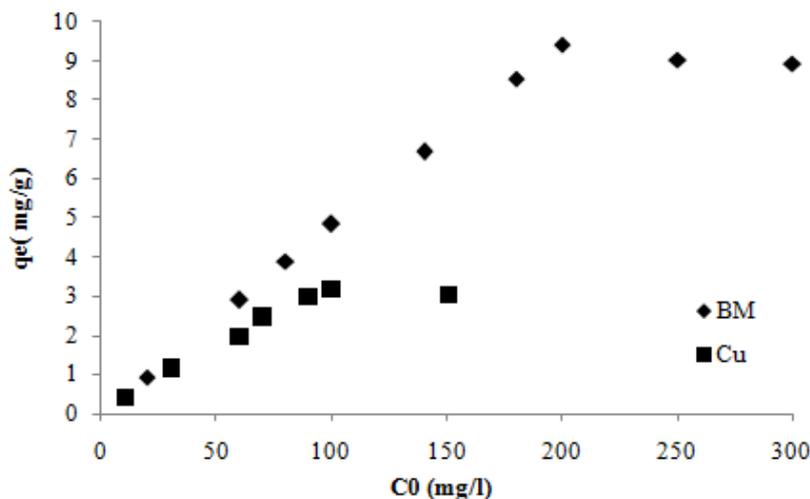


Figure VI.7 La représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

L'augmentation de la teneur d'adsorbat dans la solution fait accroître l'interaction et la diffusion des molécules à la surface d'adsorbant [9]. La cinétique d'adsorption a été réalisée à des intervalles de concentrations différents afin de déterminer la concentration optimale pour l'adsorption. On remarque une évolution des quantités adsorbées avec l'augmentation de concentration jusqu'à atteindre l'équilibre à certaine valeur de concentration de l'effluent. Ainsi, pour la masse d'adsorbant utilisée, la concentration d'équilibre pour le bleu de méthylène par le matériau ON est 200 mg/l et pour le cuivre, elle est de 100 mg/l.

VI.2.1.5 Etude des isothermes du matériau ON et modélisation

L'importance de l'étude des isothermes dans le domaine de l'adsorption est de déterminer la quantité maximale adsorbée pour évaluer les performances de l'adsorbant, et déterminer ses propriétés en général.

La figure VI.8 représente l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

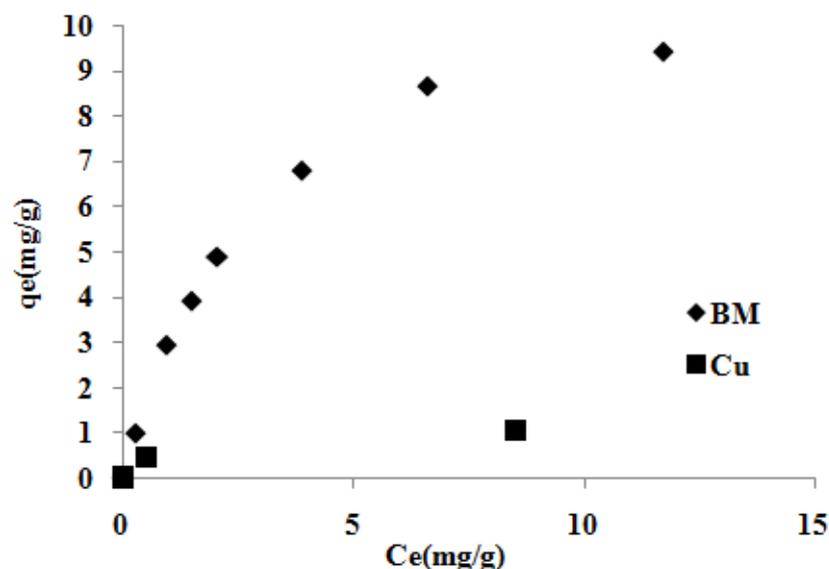


Figure VI.8L Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau ON.

Les courbes montrent une isotherme du type I, pour le bleu de méthylène. L'évolution du profil de la composition dans le solide s'explique par la saturation progressive durant le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat jusqu'à atteindre l'équilibre. La modélisation reste le meilleur outil pour interpréter, les isothermes [10].

Modèle de Langmuir

La figure VI.9 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Langmuir du matériau ON.

Il est clairement observé que l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre est bien décrite par le modèle d'isotherme de Langmuir, les coefficients de corrélation de la linéarisation du modèle sont satisfaisants et proche de l'unité. Le modèle de Langmuir est donc le mieux approprié et indique une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption peut donc être assumée en monocouche sur des sites équivalents énergétiquement [11].

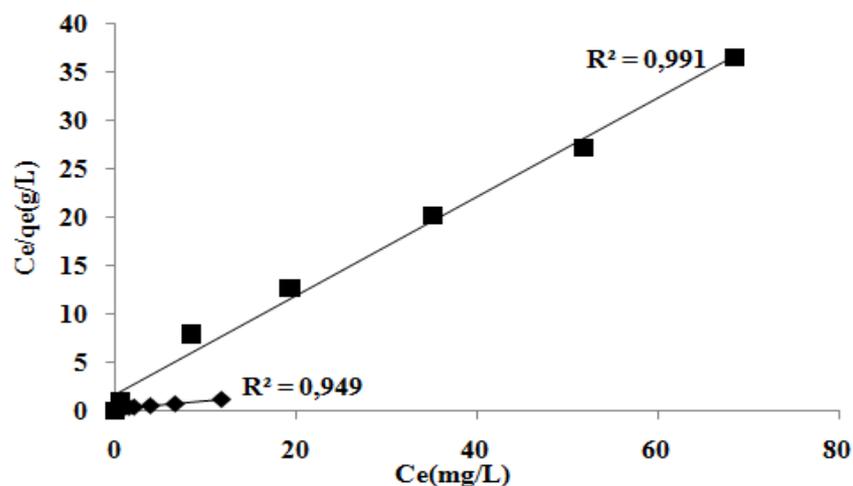


Figure VI.9 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Modèle de Freundlich

La figure VI.10 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Freundlich du matériau ON.

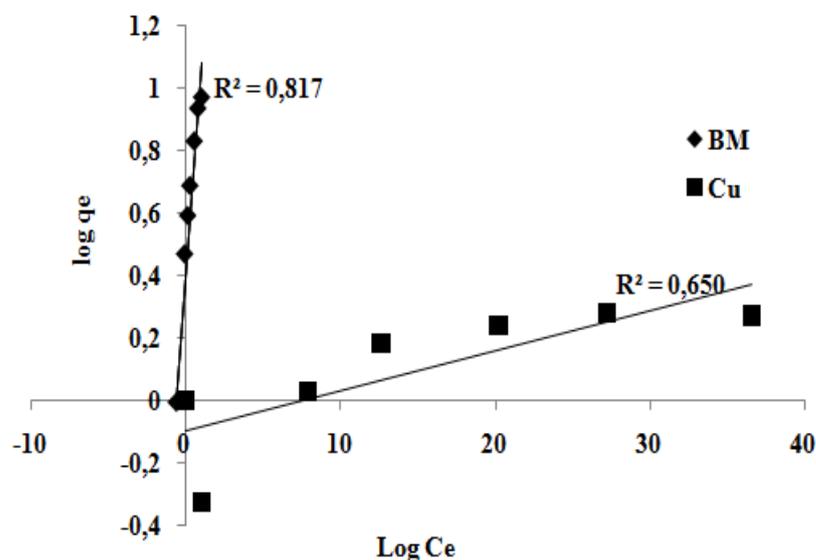


Figure VI.10 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau ON.

Les résultats présentés sur la figure VI.10 indiquent que le modèle de Freundlich est inapproprié pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène et de cuivre ; ce qui mis en évidence par les faibles valeurs de corrélation. Le tableau VI.2 regroupe les paramètres calculés des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau VI.2 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Le modèle d'isotherme	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle de Langmuir	$b(l/mg)$	0,47	0,30
	$q_{max}(mg/g)$	12	2
	R^2	0,955	0,991
Le modèle de Freundlich	$k_F(l/g)$	2,29	1,38
	n	1,48	4,16
	R^2	0,817	0,873

Les coefficients de corrélation présentés sur le tableau VI.2 confirment que l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre obéit au modèle de Langmuir.

VI.2.1.6. Etude thermodynamique du matériau ON

La figure VI.11 représente la modélisation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

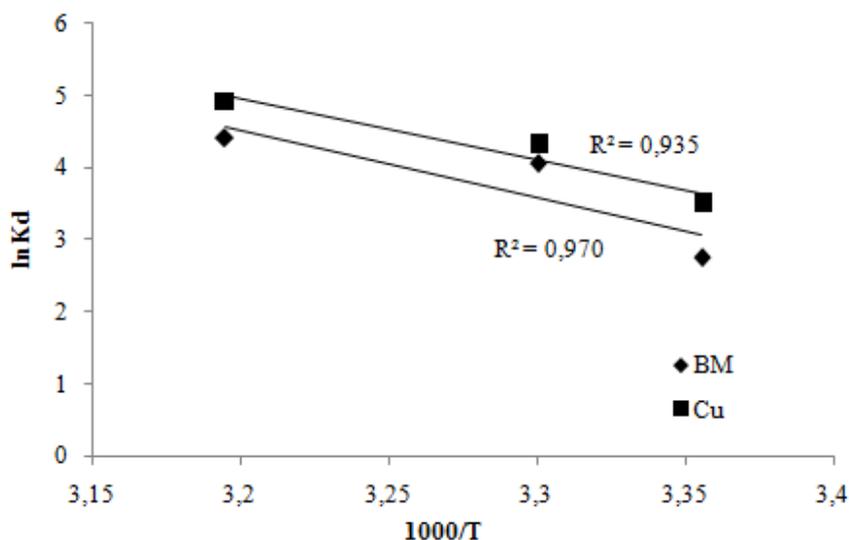


Figure VI.11 L'effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

L'étude thermodynamique traduit la possibilité, la spontanéité et permet d'estimer la chaleur d'adsorption à partir du calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°).

La figure VI.11 montre une bonne linéarité du tracé $\ln K_d$ en fonction de $(1000/T)$ de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

Le tableau VI.3 récapitule les résultats calculés de l'étude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Tableau VI.3 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau ON.

Les paramètres thermodynamiques	Bleu de méthylène	Cuivre
ΔS° (kJ/mol.k)	0,252	0,267
ΔH° (kJ/mol)	-22,87	-15,48
ΔG° (kJ/mol)		
298 K	-32,86	-15,09
303 K	-38,14	-27,45
313 K	-41,12	-38,21

Les valeurs positives de la variation de l'entropie libre ΔS° reflètent une augmentation du désordre dans les structures internes de l'adsorbant pendant le processus d'adsorption [12].

L'élimination du colorant et du métal est un processus exothermique confirmé par les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH° [13].

Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° révèlent une spontanéité [14] de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

VI.2.2 Les résultats de l'adsorption par le matériau OA

VI.2.2.1. Effet de pH du matériau OA

La figure VI.32 montre l'influence du pH sur l'adsorption des deux solutés étudiés par l'adsorbant à l'état brut OA et met en évidence que le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption du bleu de méthylène eu une légère évolution de la quantité adsorbée, avec le pH pour le cuivre.

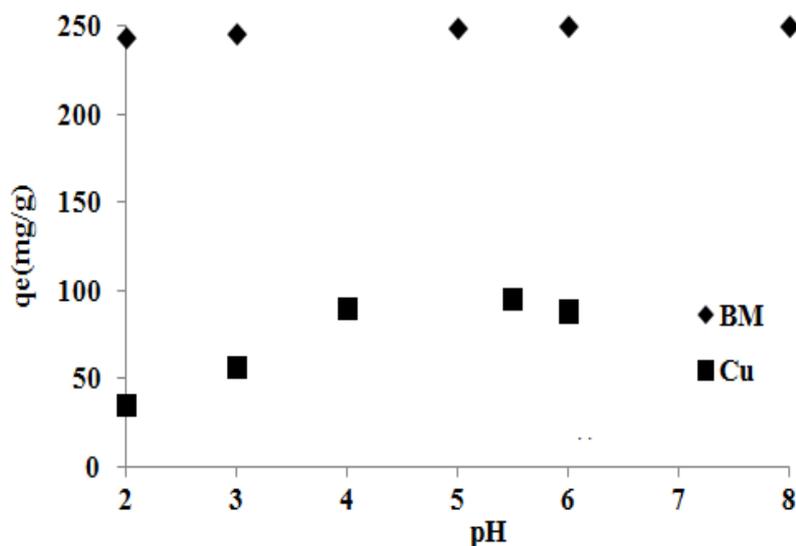


Figure VI.12 Effet de pH par le matériau OA.

VI.2.2.2. Effet de la masse d'adsorbant du matériau OA

La figure VI.13 montre l'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les écailles de fruit de chêne à l'état activé OA.

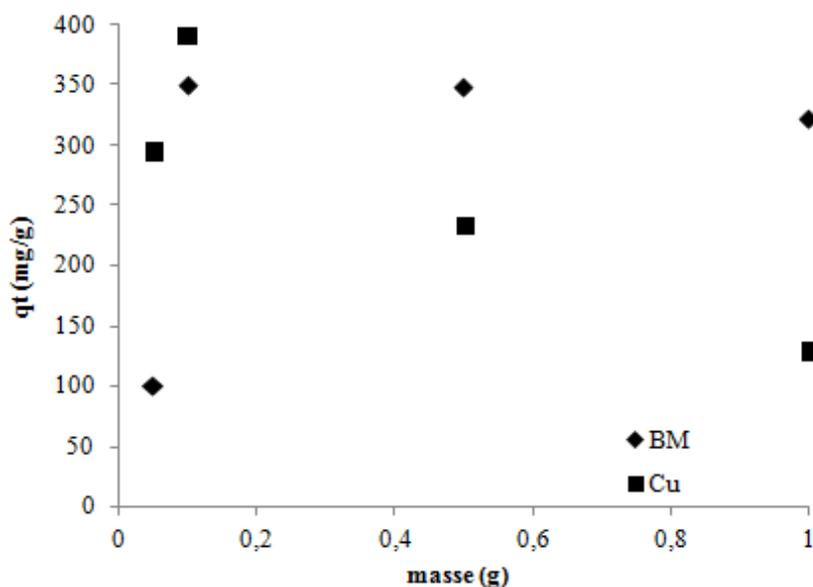


Figure VI.13 L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

La figure VI.13 montre que la quantité adsorbée du bleu de méthylène et du cuivre accroît avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à des masses optimales ; au-delà de ces masses, il y a un relargage qui fait revenir les molécules adsorbées en solution. Une masse de 0,1 g d'adsorbant est attribuée pour l'adsorption du colorant et du métal par le matériau OA.

VI.2.2.3. Cinétique de l'adsorption du matériau OA et modélisation

La figure VI.14 est la représentation graphique de la cinétique de la rétention du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau les écailles de fruit de chêne à l'état activé OA.

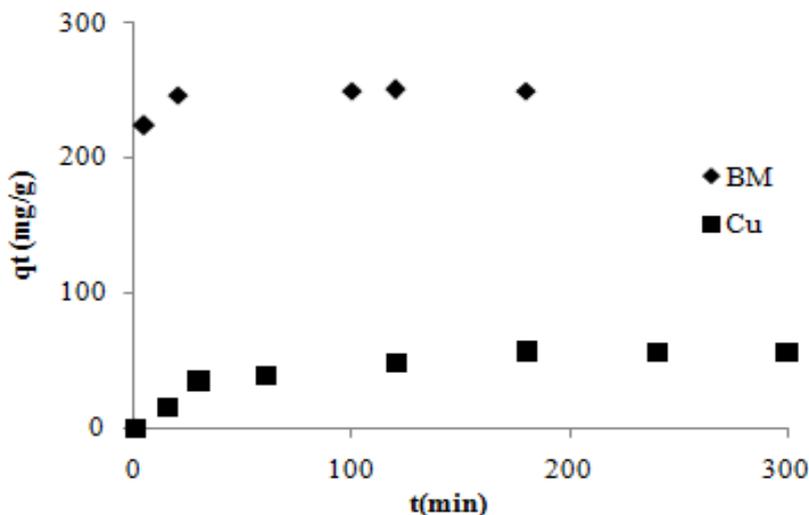


Figure VI.14 La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA ($m=0,1g$, $C_{0\text{ BM}}=500\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=6$, $C_{0\text{ Cu}}=200\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{Cu}}=5,5$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=250\text{tr/min}$, $V=50\text{ml}$).

La quantité adsorbée du bleu de méthylène est achevée après deux heures de contact par le matériau OA. L'évolution de la rétention des ions de cuivre est beaucoup plus appréciable par les charbons activés OA qui peut être expliquée par la présence d'un nombre important de sites actifs et l'élargissement des pores due à l'activation physique et chimique [20] lors de la préparation des matériaux.

Modèle du pseudo-premier ordre

La figure VI.15 est une représentation de la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle du pseudo-premier ordre du matériau OA.

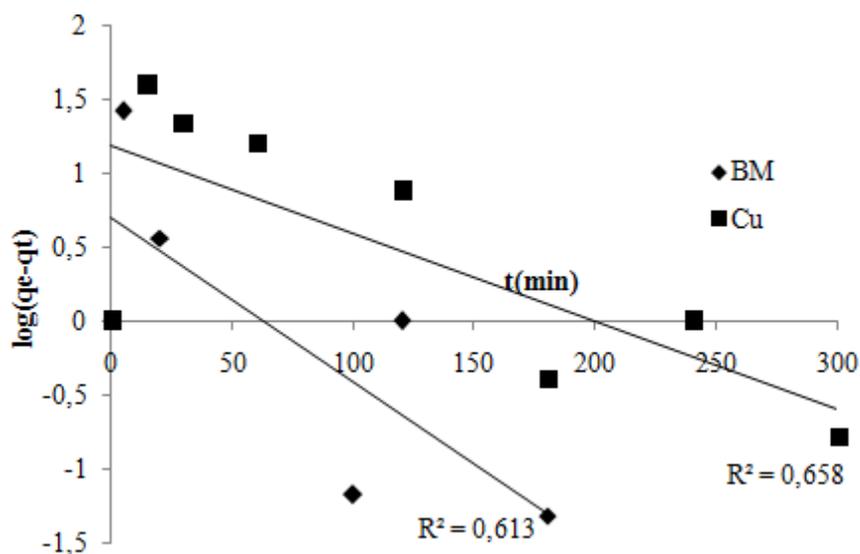


Figure VI.15 La représentation graphique du modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

Les résultats de la linéarisation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA montrent que le modèle ne décrit pas les données expérimentales.

Modèle du pseudo-deuxième ordre

La figure VI.16 est une représentation de la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle du pseudo-deuxième ordre du matériau OA.

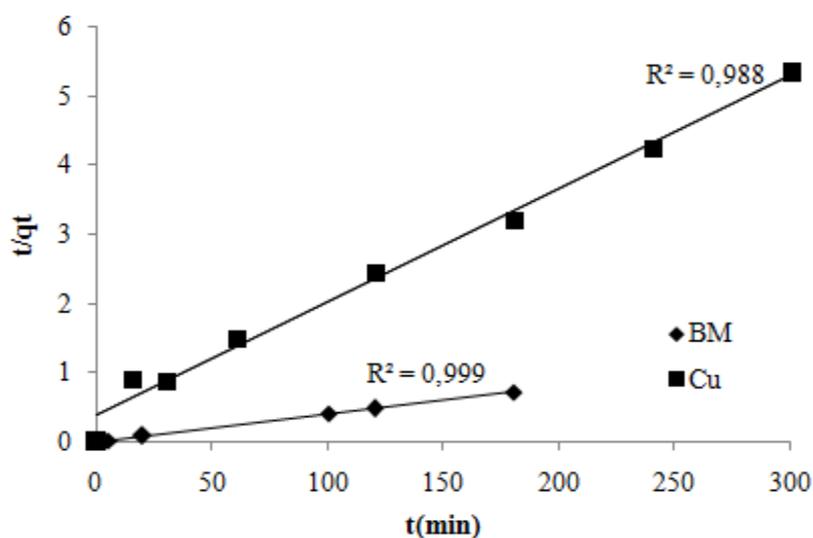


Figure VI.16 La représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par l'adsorbant à l'état activé OA est bien représentée par le de pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation trouvés sont similaires avec ceux de la littérature [15,16,17].

Modèle de diffusion intraparticulaire

La figure VI.17 représente la modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre par le modèle par le modèle de diffusion intraparticulaire.

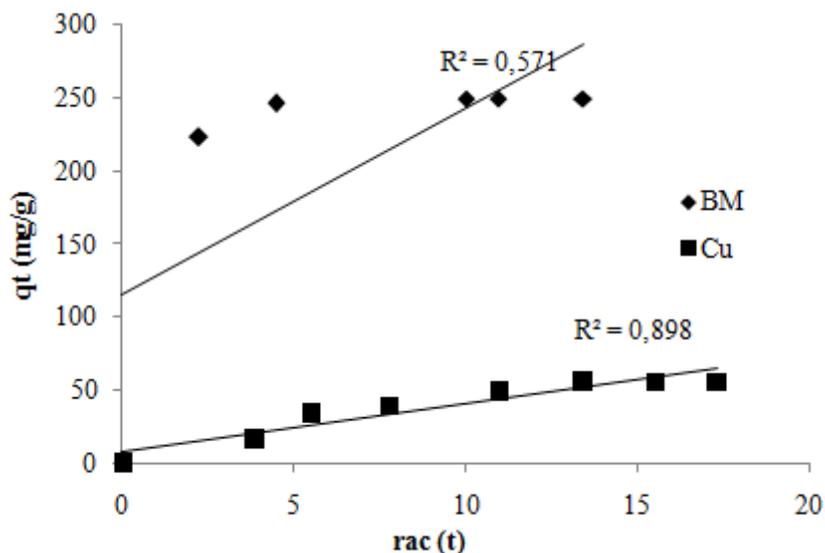


Figure VI.17 : La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du cuivre par le matériau OA.

Le modèle de diffusion intraparticulaire du bleu de méthylène et du cuivre n'est pas approprié par ce matériau, les coefficients de corrélation sont loin de l'unité.

Le tableau VI.4 regroupe les paramètres calculés à partir de la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Tableau VI.4 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

Le modèle cinétique	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle du pseudo premier ordre	$q_{e1}(mg/g)$	2	15
	$K_1(min^{-1})$	0,16	0,01
	R_1^2	0,613	0,658
Le modèle du pseudo deuxième ordre	$q_{e2}(mg/g)$	250	63
	$K_2(g mg.min)$	1000	2,6
	R_2^2	0,999	0,988
Le modèle de diffusion intraparticulaire	$K_{int}(mg g.min^{1/2})$	12,42	3,269
	C	128,5	8,128
	R_3^2	0,571	0,898
La valeur expérimentale	$q_{exp}(mg/g)$	248	56,41

Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs calculées par le modèle du pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbants bleu de méthylène et cuivre, contrairement aux valeurs d'adsorption calculées par le modèle pseudo-premier ordre et la diffusion intraparticulaire qui sont largement différentes à celle des valeurs expérimentales.

VI.2.2.4. Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau OA

La figure VI.18 représente l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

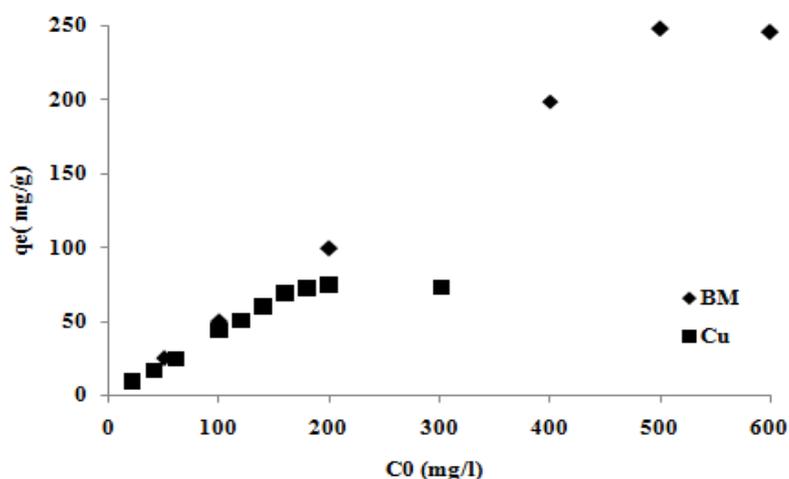


Figure VI.18 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du matériau OA.

Une évolution remarquable de la quantité adsorbée du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA avec l'augmentation de la concentration initiale. La concentration maximale pour l'adsorption du bleu de méthylène par le matériau OA est 500 mg/l et pour le cuivre 200 mg/l.

VI.2.2.5. Etude des isothermes du matériau OA et modélisation

La figure VI.19 représente l'évolution de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau à l'état activé OA.

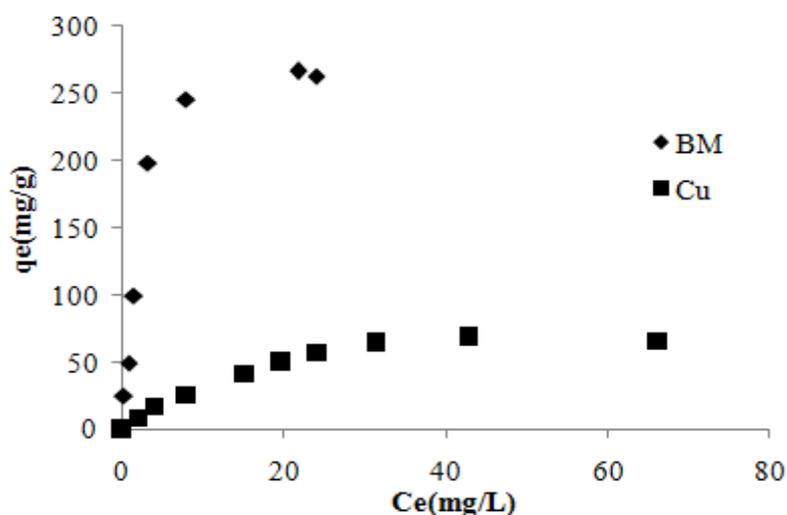


Figure VI.19 L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau OA.

Les isothermes illustrées sur la figure VI.19 sont du type I. L'évolution de la quantité adsorbée est bien déterminée au cours de l'adsorption.

Modèle de Langmuir

La figure VI.20 présente l'application du modèle de Langmuir à l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre. Ce modèle décrit mieux l'adsorption des deux solutés par le matériau OA ; avec des coefficients de corrélation satisfaisants.

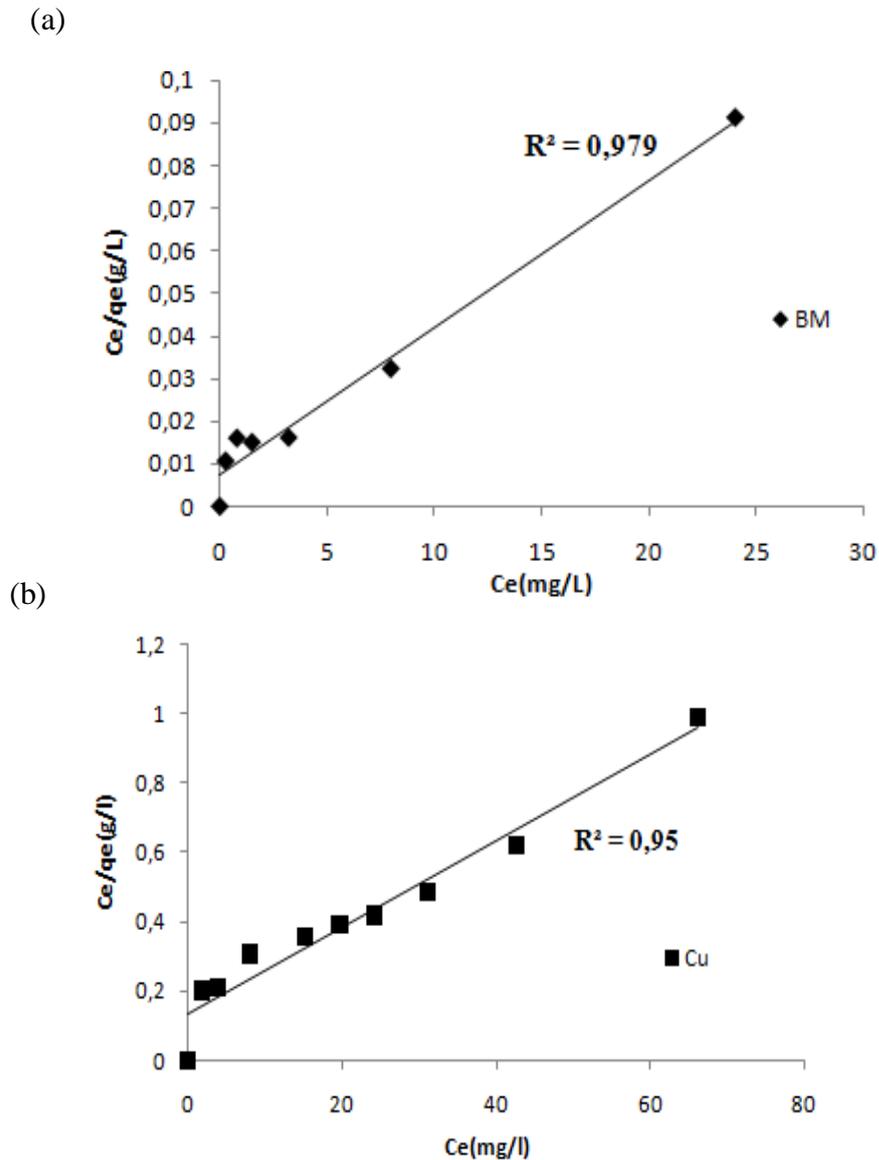


Figure VI.20 Modèle de Langmuir d'adsorption (a) du bleu de méthylène et (b) du cuivre par le matériau OA.

Modèle de Freundlich

La figure VI.21 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Freundlich du matériau OA.

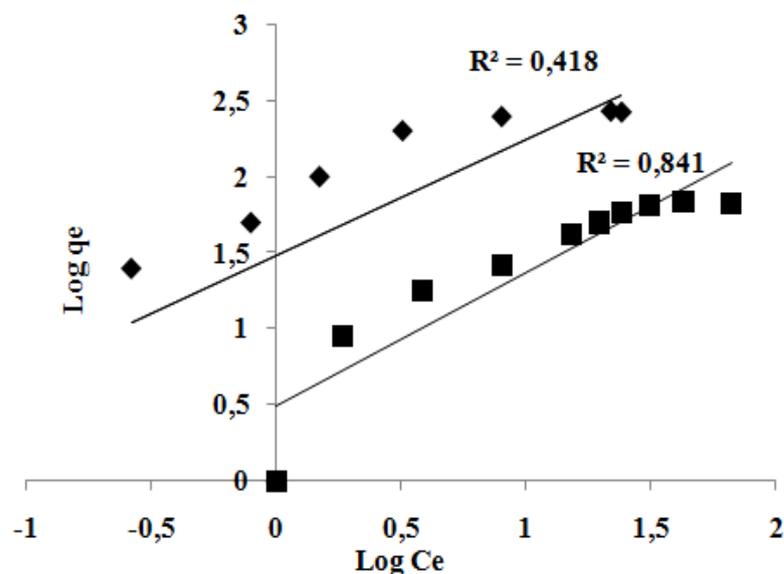


Figure VI.21 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau OA.

Le modèle de Freundlich est inapproprié pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène et de cuivre, ce qui est démontré par les faibles valeurs de corrélation et les valeurs calculées du modèle.

Le tableau VI.5 regroupe les paramètres calculés des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau VI.5 Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau OA.

Le modèle d'isotherme	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle de Langmuir	$b(l/mg)$	0,42	0,09
	$q_{max}(mg/g)$	334	83
	R^2	0,979	0,975
Le modèle de Freundlich	$k_F(l/g)$	5,7	3,12
	n	1,31	1,14
	R^2	0,418	0,841

Les paramètres calculés dans le tableau VI.5 indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène est importante par rapport au cuivre et obéit au modèle de Langmuir.

L'adsorption du bleu de méthylène est importante, elle est de 334 mg/g alors que pour le cuivre, elle est de 83 mg/g. L'adsorption du cuivre par les écailles de fruit de chêne est bien décrite par d'autres travaux [18,19,20].

L'activation avec l'acide phosphorique de l'adsorbant influe sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre [21,22] et l'activation physique [23,24] ont joué un rôle important sur l'adsorption de ces deux substances. Les caractéristiques obtenues lors de l'activation ont été bénéfiques pour une meilleure adsorption.

VI.2.2.6. Etude thermodynamique du matériau OA

La figure VI.22 représente la modélisation graphique de l'effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

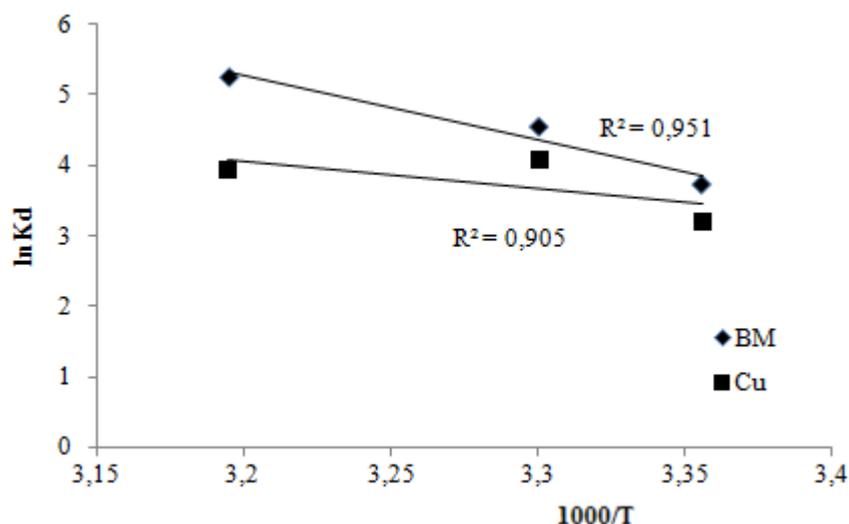


Figure VI.22 Effet de température sur l'adsorption par le matériau OA.

La figure VI.22 montre une bonne linéarité du tracé $\ln K_d$ en fonction de $(1000/T)$ de l'adsorption des deux solutés par le matériau OA. Le tableau VI.6 récapitule les résultats calculés de l'étude thermodynamique de l'adsorption.

Tableau VI.6 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption par le matériau OA.

Les paramètres thermodynamiques	Bleu de méthylène	Cuivre
ΔS° (kJ/mol.k)	0,159	0,535
ΔH° (kJ/mol)	-9,64	-45,36
ΔG° (kJ/mol)		
298 K	-35,80	-40,52
303 K	-46,33	-42,30
313 K	-39,32	-47,19

Le tableaux VI.6 regroupe les valeurs des données thermodynamiques obtenues par la linéarisation et décrit par la droite de $\ln(K_d)=f(1000/T)$. L'élimination du colorant et du métal par le matériau OA est décrit par un processus exothermique confirmé par les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔH° , les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° révèlent d'une spontanéité de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

VI.2.3 Résultats de l'adsorption par le matériau CN

VI.2.3.1 Effet de pH du matériau CN

La figure VI.23 présente l'influence de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par l'adsorbant à l'état brut CN.

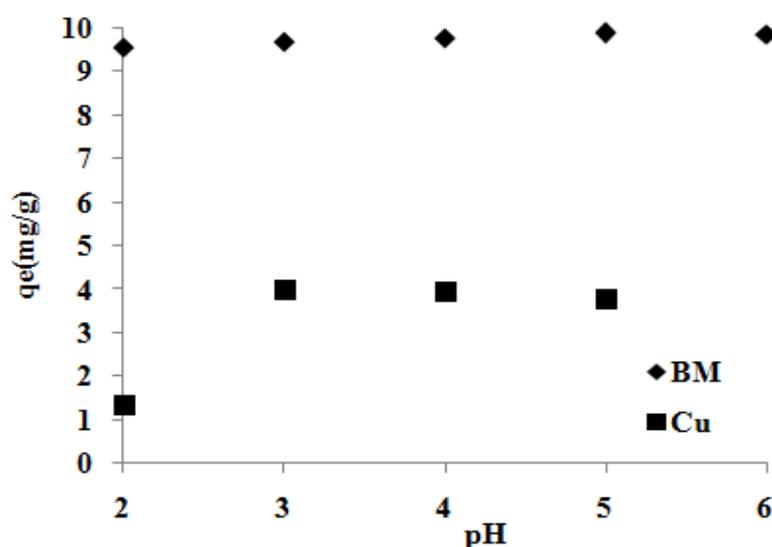


Figure VI.23 La représentation graphique de l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

La figure VI.23 montre une augmentation légère de la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH optimal pour l'adsorption et cuivre et aucun effet n'est visible pour le bleu de méthylène.

VI.2.3.2 Effet de la masse d'adsorbant du matériau CN

La figure VI.44 montre l'influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

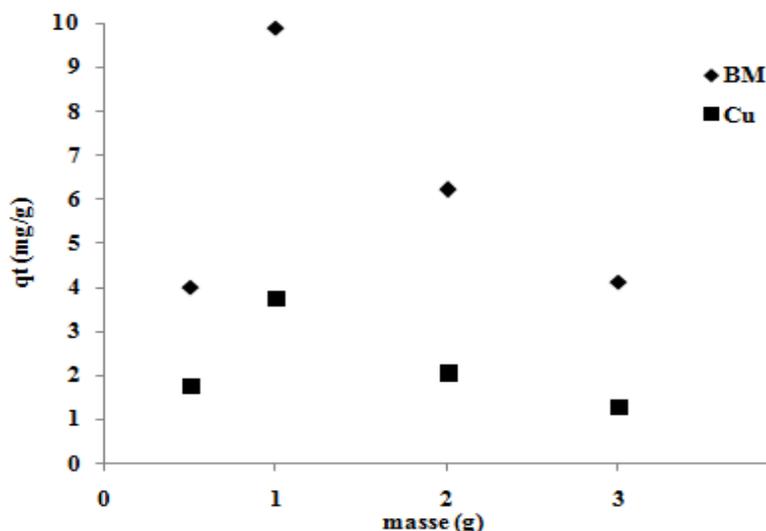


Figure VI.24 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

La figure VI.24 montre que la quantité adsorbée du colorant et du métal croît avec l'élévation jusqu'à des masses optimales, 1g d'adsorbant est suffisante pour adsorber le colorant et le métal par l'adsorbant CN.

VI.2.3.3 Cinétique de l'adsorption du matériau CN et modélisation

La figure VI.25 représente la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Freundlich du matériau CN.

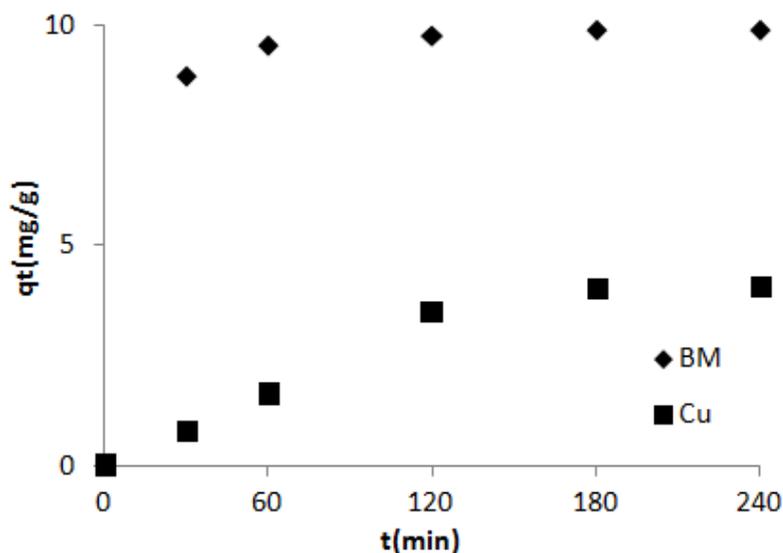


Figure VI.25 La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN ($m=1g$, $C_{0\text{ BM}}=200\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=5$, $C_{0\text{ Cu}}=100\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{Cu}}=4$, $v=250\text{tr/min}$, $V=50\text{ml}$).

La représentation de la cinétique d'adsorption montrée sur la figure VI.25 montre un cinétique rapide dès les premières minutes de contact avec l'adsorbant pour les deux substances

adsorbées, les courbent permettent de déduire le temps de contact nécessaire de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre qui est achevé à trois heures pour le colorant et quatre heures pour le métal.

Modèle du pseudo-premier ordre

La figure VI.26 montre la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle du pseudo-premier ordre du matériau CN.

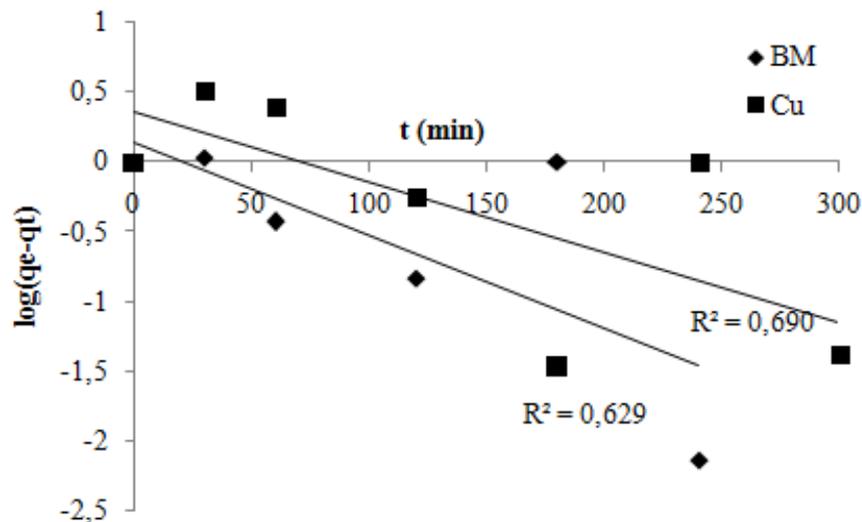


Figure VI.26 Modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption par le matériau CN.

La linéarisation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN n'est pas décrite par ce modèle car les coefficients de corrélations sont faibles.

Modèle du pseudo-deuxième ordre

La figure VI.27 est une représentation de la modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle du pseudo-deuxième ordre du matériau CN.

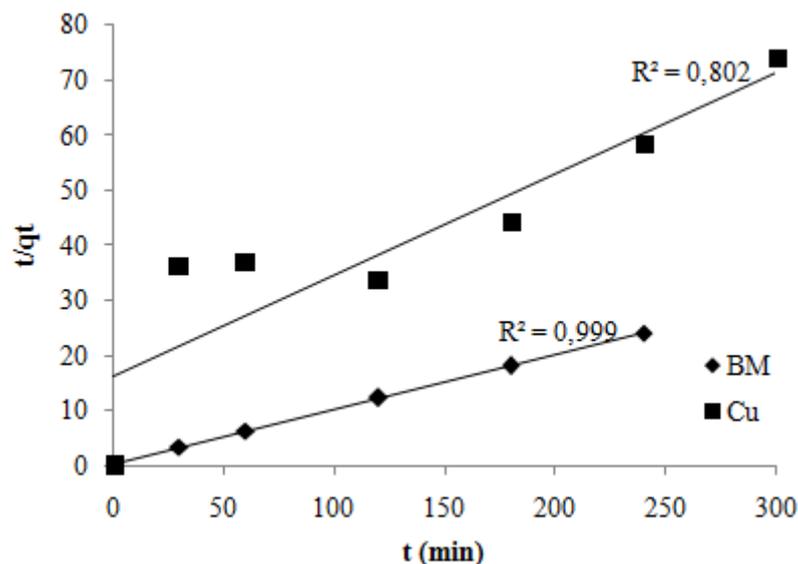


Figure VI.27 Modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption par le matériau CN.

L'adsorption du bleu de méthylène par l'adsorbant à l'état brut CN obéit au modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre avec un coefficient de corrélation satisfaisant contrairement au cas de l'adsorption du cuivre.

Modèle de diffusion intraparticulaire

La figure VI.28 représente la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de diffusion intraparticulaire du matériau CN.

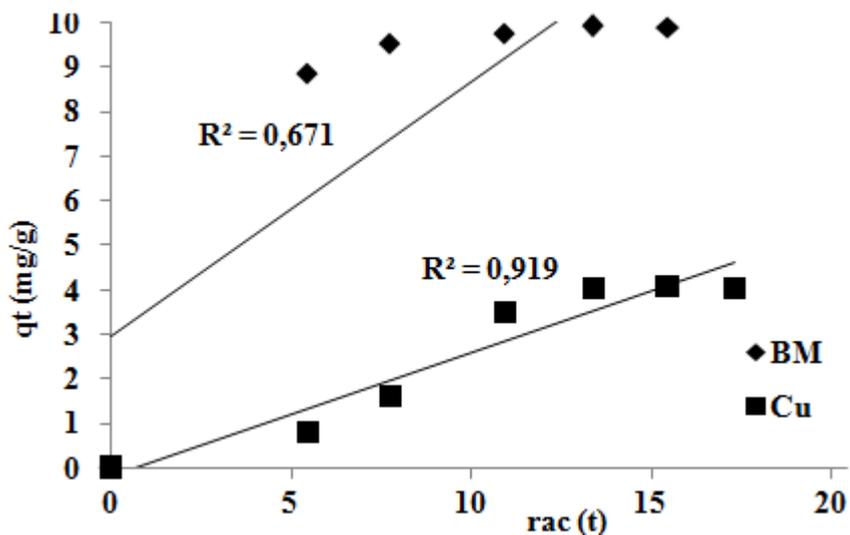


Figure VI.28 Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption par le matériau CN.

La figure VI.28 montre que l'adsorption par le matériau CN suit le modèle de la diffusion intraparticulaire avec un coefficient proche de l'unité. L'adsorption a lieu par un processus de diffusion représenté par la première région linéaire qui indique une diffusion rapide à la surface externe de l'adsorbant, suivie par une deuxième étape qui représente une diffusion interne dans les pores des molécules où la résistance à la diffusion est plus importante et qui se traduit une diminution de la vitesse [25] jusqu'à la dernière étape d'équilibre d'adsorption. Des résultats pareils ont été rapportés lors de l'adsorption du cuivre [26,27] par des biomasses à l'état brut sans modification.

L'adsorption du bleu de méthylène n'est pas décrite par ce modèle, le coefficient de corrélation est faible. Les paramètres des modèles cinétiques pseudo premier ordre, pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire calculés sont regroupés dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

Le modèle cinétique	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle du pseudo premier ordre	q_{e1} (mg/g)	1	2
	K_1 (min^{-1})	0,05	0,14
	R_1^2	0,629	0,690
Le modèle du pseudo deuxième ordre	q_{e2} (mg/g)	10	5
	K_2 (g/mg.min)	4, 69	0,06
	R_2^2	0,999	0,802
Le modèle de diffusion intraparticulaire	K_{int} ($\text{mg} \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	0,569	0,274
	C	2,953	0,165
	R_3^2	0,671	0,919
La valeur expérimentale	q_{exp} (mg/g)	249,92	4,09

La valeur expérimentale montrée dans le tableau V.7 de l'adsorption du bleu de méthylène est proche de la valeur calculée par le modèle du pseudo deuxième ordre ; contrairement aux valeurs d'adsorption calculées par les deux autres modèles pseudo premier ordre et la diffusion intraparticulaire.

VI.2.3.4 Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau CN

La figure VI.29 représente l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN.

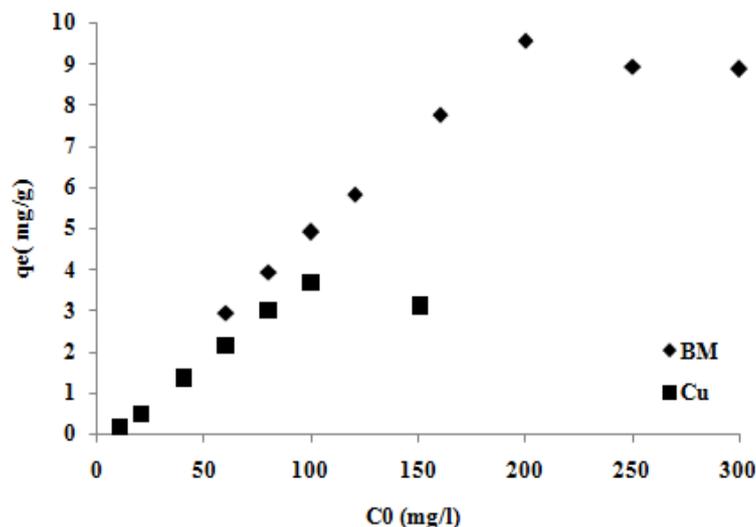


Figure VI.29 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

La concentration maximale relevée pour l'adsorption du bleu de méthylène par le matériau CN est 200 mg/l et pour le cuivre 100 mg/l.

VI.2.3.5 Etude des isothermes du matériau CN et modélisation

La figure VI.30 montre une évolution de la quantité adsorbée pour les deux adsorbats par le matériau CN jusqu'à atteindre l'équilibre. Les courbes des isothermes sont de type I.

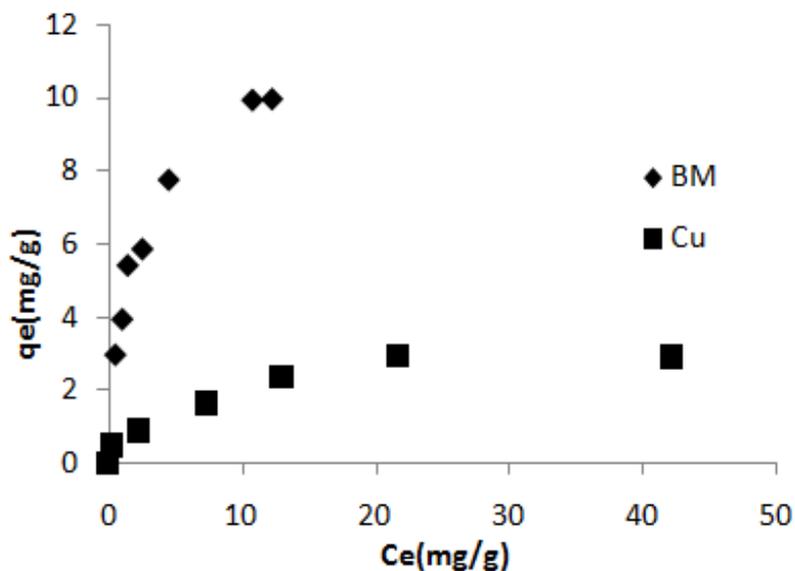


Figure VI.30 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN.

Modèle de Langmuir

La figure VI.31 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Langmuir du matériau CN.

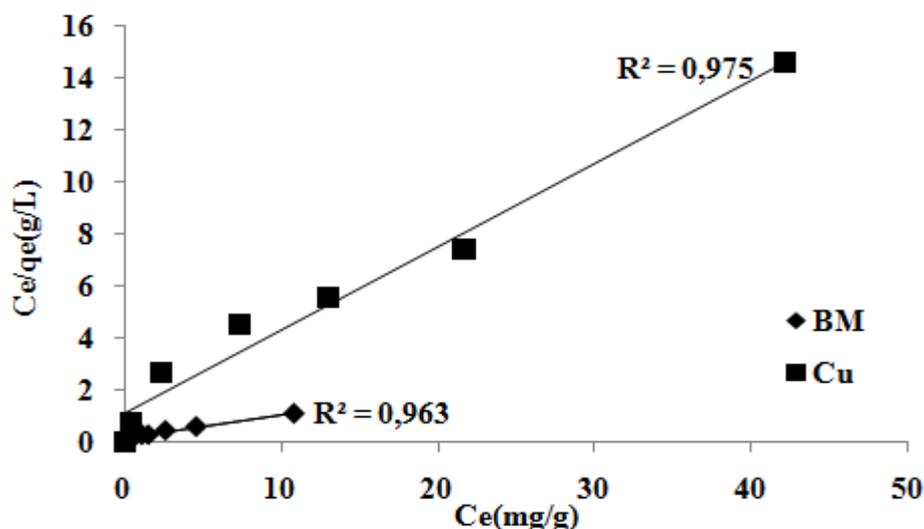


Figure VI.31 Modèle de Langmuir de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN.

La modélisation de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Langmuir montrée sur la figure VI.31 est bien adaptée pour décrire cette adsorption et les coefficients de corrélations sont convenables.

Modèle de Freundlich

La figure VI.32 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Freundlich pour le matériau CN. Les résultats indiquent que le modèle de Freundlich est inapproprié pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène, par contre pour le cuivre le coefficient de détermination est satisfaisant et indique que le modèle est approprié.

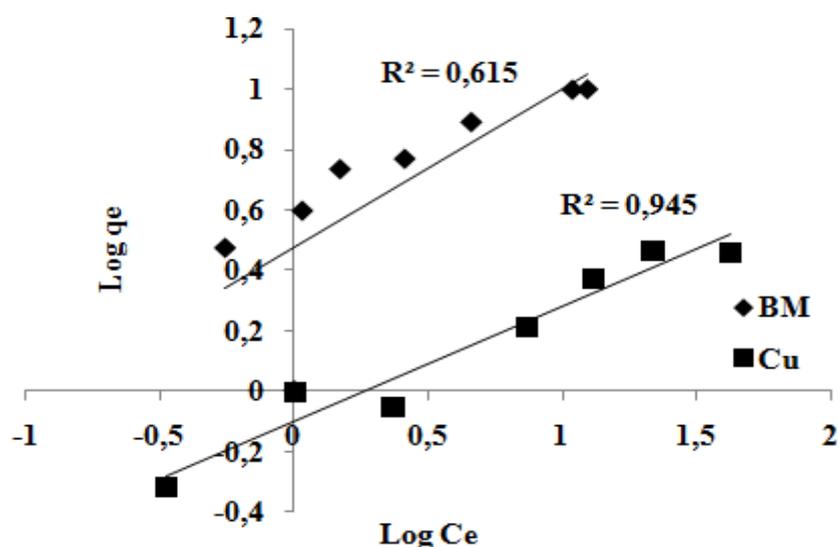


Figure VI.32 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CN.

Le tableau VI.8 regroupe les paramètres calculés des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau VI.8 Les paramètres du modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

Le modèle d'isotherme	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle de Langmuir	$b(l/mg)$	0,71	0,29
	$q_{max}(mg/g)$	11	3
	R^2	0,963	0,950
Le modèle de Freundlich	$k_F(l/g)$	2,99	1,25
	n	1,90	2,63
	R^2	0,615	0,945

Les paramètres calculés dans le tableau VI.8 indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène obéit au modèle de Langmuir et que celle du cuivre peut être décrite aussi bien par le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

VI.2.3.6 Etude thermodynamique du matériau CN

La figure VI.33 représente l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

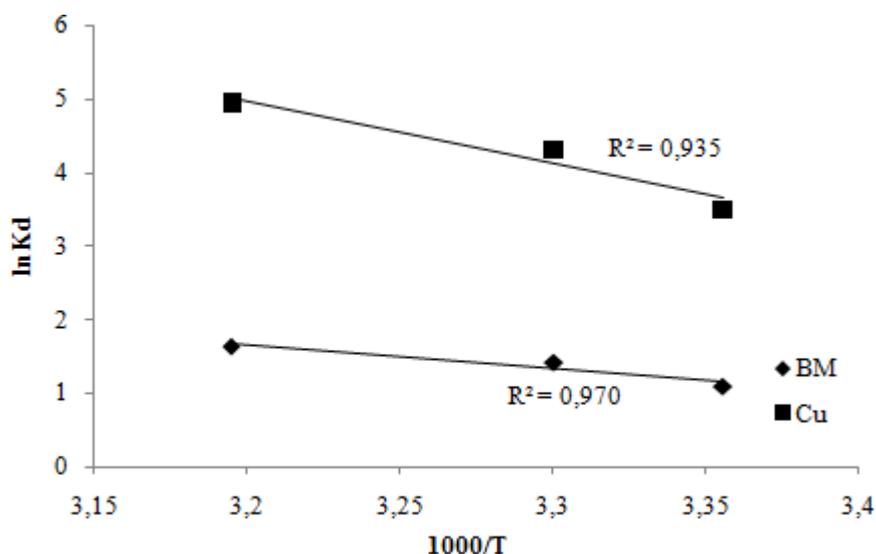


Figure VI.33 L'effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

La figure VI.33 montre une bonne linéarité de la droite $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1000/T$. Le tableau VI.9 récapitule les résultats calculés de l'étude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

Tableau VI.9 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CN.

Les paramètres thermodynamiques	Bleu de méthylène	Cuivre
ΔS° (kJ/mol.k)	0,163	0,066
ΔH° (kJ/mol)	-10,46	-4,95
ΔG° (kJ/mol)		
298 K	-18,93	-24,81
303 K	-28,01	-28,54
313 K	-33,23	-34,26

VI.2.4 Les résultats de l'adsorption par le matériau CA

VI.2.4.1 Effet de pH du matériau CA

La figure VI.34 montre l'évolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène et du cuivre. Pour le bleu de méthylène le maximum adsorbé se situe à $\text{pH}=5$. Pour l'adsorption du cuivre, l'effet du pH n'est pas visible entre pH 2 à 6.

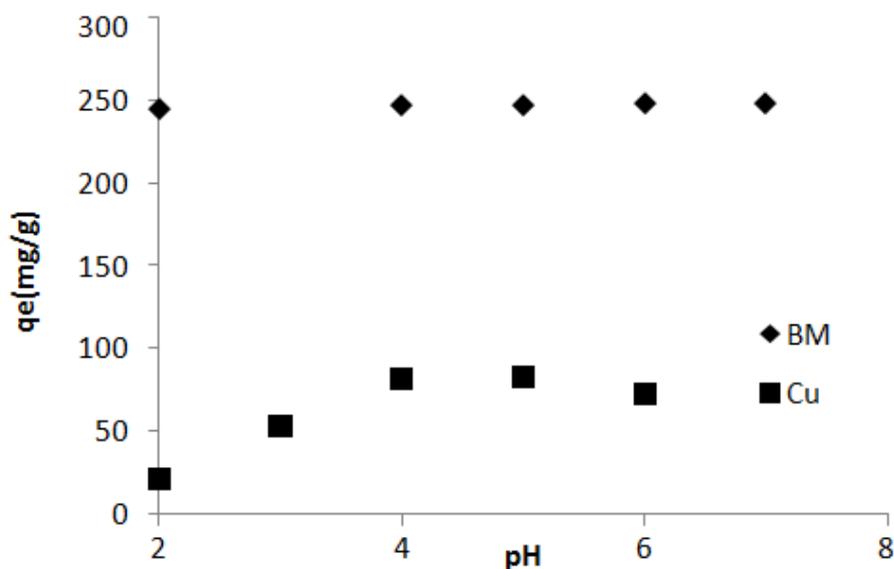


Figure VI.34 Effet du pH sur l'adsorption par le matériau CA.

VI.2.4.2 Effet de la masse d'adsorbant du matériau CA

La figure VI.35 montre que la quantité maximale adsorbée du bleu de méthylène et du cuivre est celle pour laquelle la masse est de 0,1 g d'adsorbant CA.

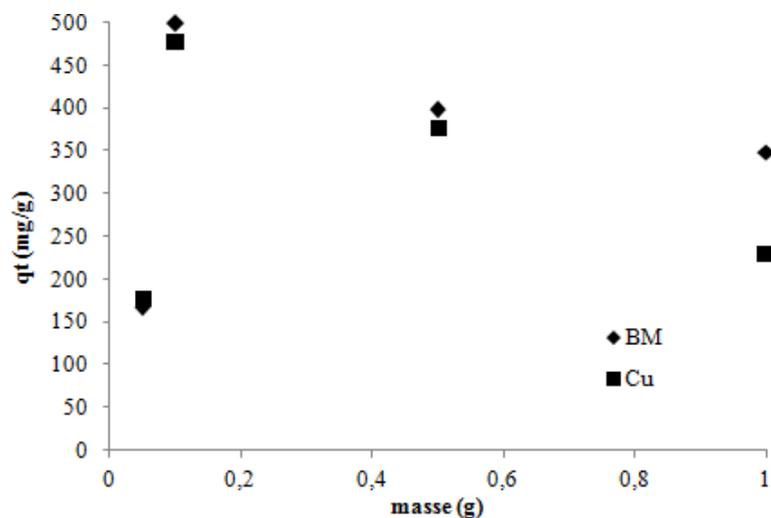


Figure VI.35 L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

VI.2.4.3 Cinétique de l'adsorption matériau CA et modélisation

La figure VI.36 est la représentation graphique de la cinétique de la rétention du cuivre par le matériau les écailles de fruit de casuarina à l'état activé CA.

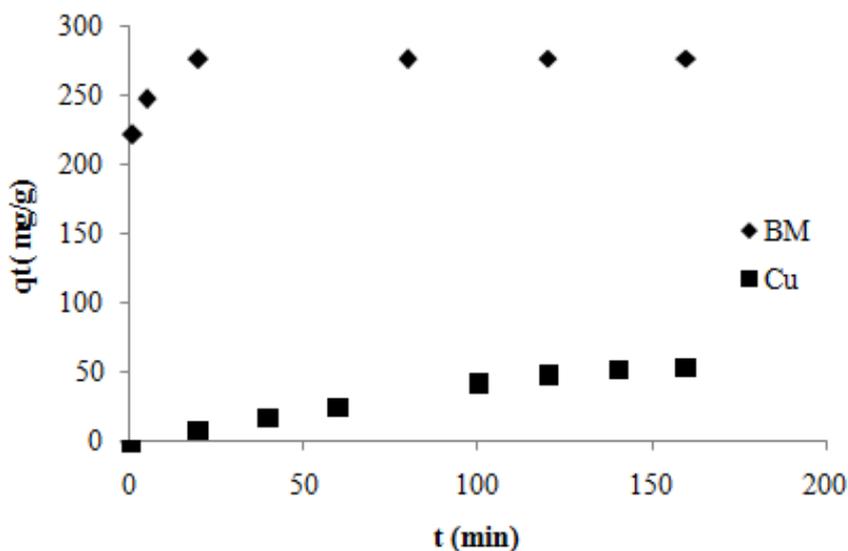


Figure VI.36. La représentation graphique de la cinétique d'adsorption du cuivre par le matériau CA ($m=0,1g$, $C_{0\text{ BM}}=500\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=6$, $C_{0\text{ Cu}}=200\text{mg/l}$, $\text{pH}_{\text{Cu}}=5$, $T=25^\circ\text{C}$, $v=250\text{tr/min}$, $V=50\text{ml}$).

La figure VI.36 montre que l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par le matériau CA est achevé après deux heures et pour le cuivre est atteint après trois heures.

Modèle du pseudo-deuxième ordre

La figure VI.37 représente la modélisation de la cinétique du matériau CA.

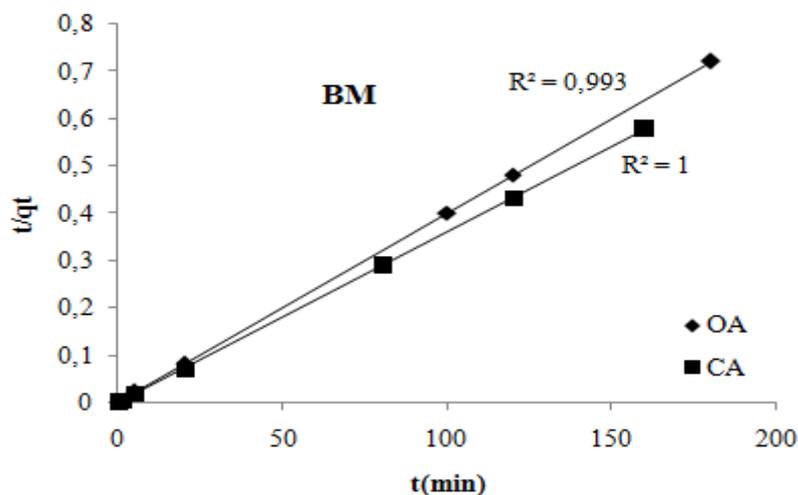


Figure VI.37 La représentation graphique du modèle du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

La figure VI.37 montre que l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA est décrite par le modèle du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélations proche de l'unité.

Modèle de diffusion intraparticulaire

La figure VI.38 représente la modélisation graphique de la cinétique d'adsorption du cuivre.

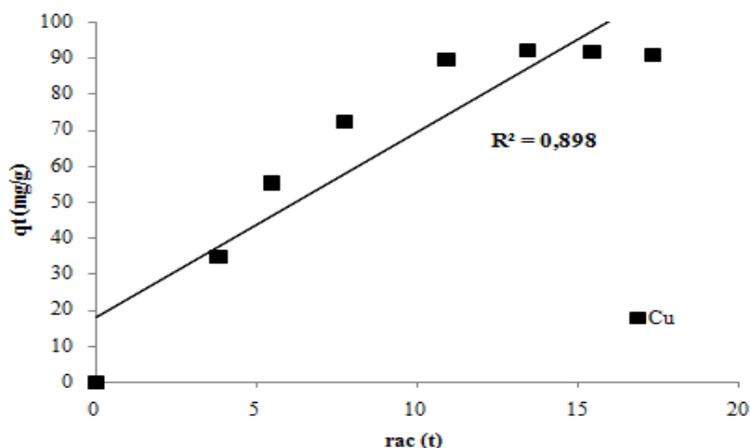


Figure VI.38 La représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du cuivre par le matériau CA.

Le modèle de diffusion intraparticulaire du cuivre n'est pas approprié par ce matériau, le coefficient de corrélation est loin de l'unité.

Tableau VI.10 Les paramètres des modèles de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

Le modèle cinétique	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle du pseudo premier ordre	q_{e1} (mg/g)	1	14
	K_1 (min^{-1})	0,20	0,009
	R_1^2	0,471	0,403
Le modèle du pseudo deuxième ordre	q_{e2} (mg/g)	250	100
	K_2 (g/mg.min)	10000	6,28
	R_2^2	1	0,993
Le modèle de diffusion intraparticulaire	K_{int} ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	9,554	5,173
	C	163,3	17,74
	R_3^2	0,248	0,898
La valeur expérimentale	q_{exp} (mg/g)	247	94

Les valeurs calculées par le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre sont en accord avec celles de l'expérimentales par comparaison des deux autres modèles qui ne sont satisfaisants.

VI.2.4.4 Effet de concentration initiale sur l'adsorption du matériau CA

La figure VI.39 représente l'évolution de la concentration initiale sur l'adsorption par le matériau CA.

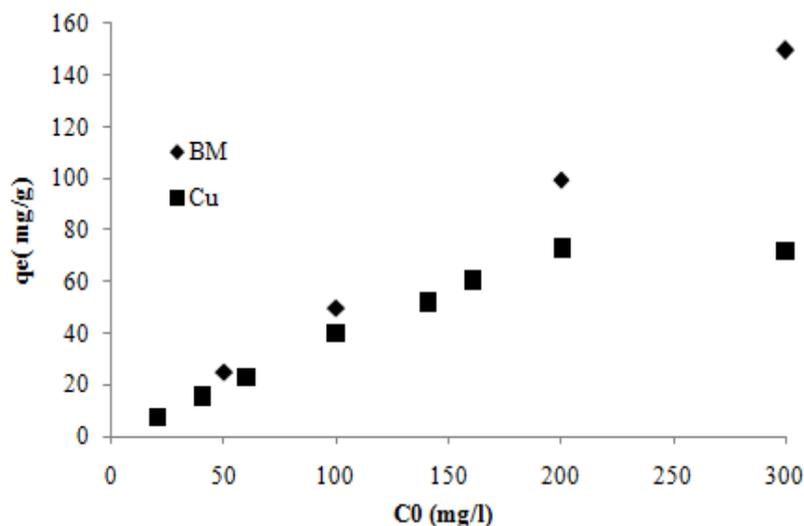


Figure VI.39 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption par le matériau CA.

La figure VI.39 montre que les quantités maximales de l'adsorption du bleu de méthylène par le matériau CA sont attribuée à 500 mg/l pour le colorant et pour le cuivre 200 mg/l.

VI.2.4.5 Etude des isothermes du matériau CA et modélisation

La figure VI.40 représente l'évolution de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau à l'état activé CA.

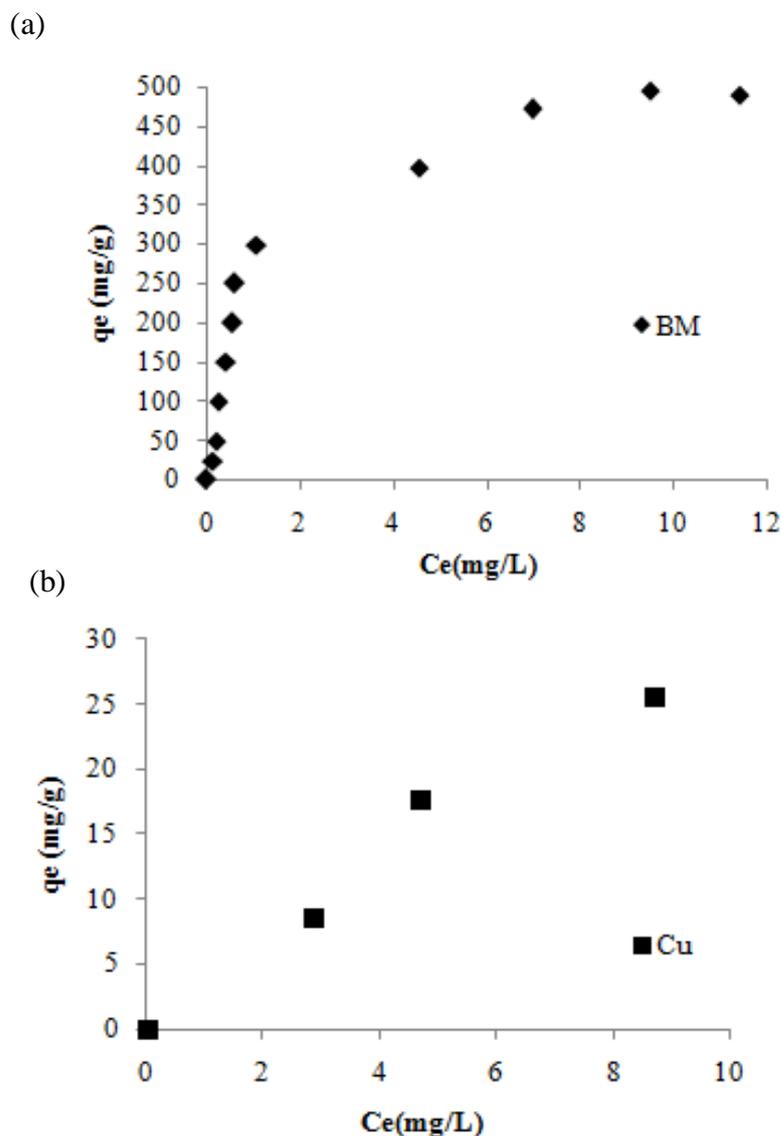


Figure VI.40 L'isotherme d'adsorption (a) du bleu de méthylène et (b) du cuivre du matériau CA.

Les isothermes illustrées sur la figure VI.40 sont du type I. L'évolution de la quantité adsorbée est bien déterminée au cours de l'adsorption.

Modèle de Langmuir

La figure VI.41 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Langmuir du matériau CA.

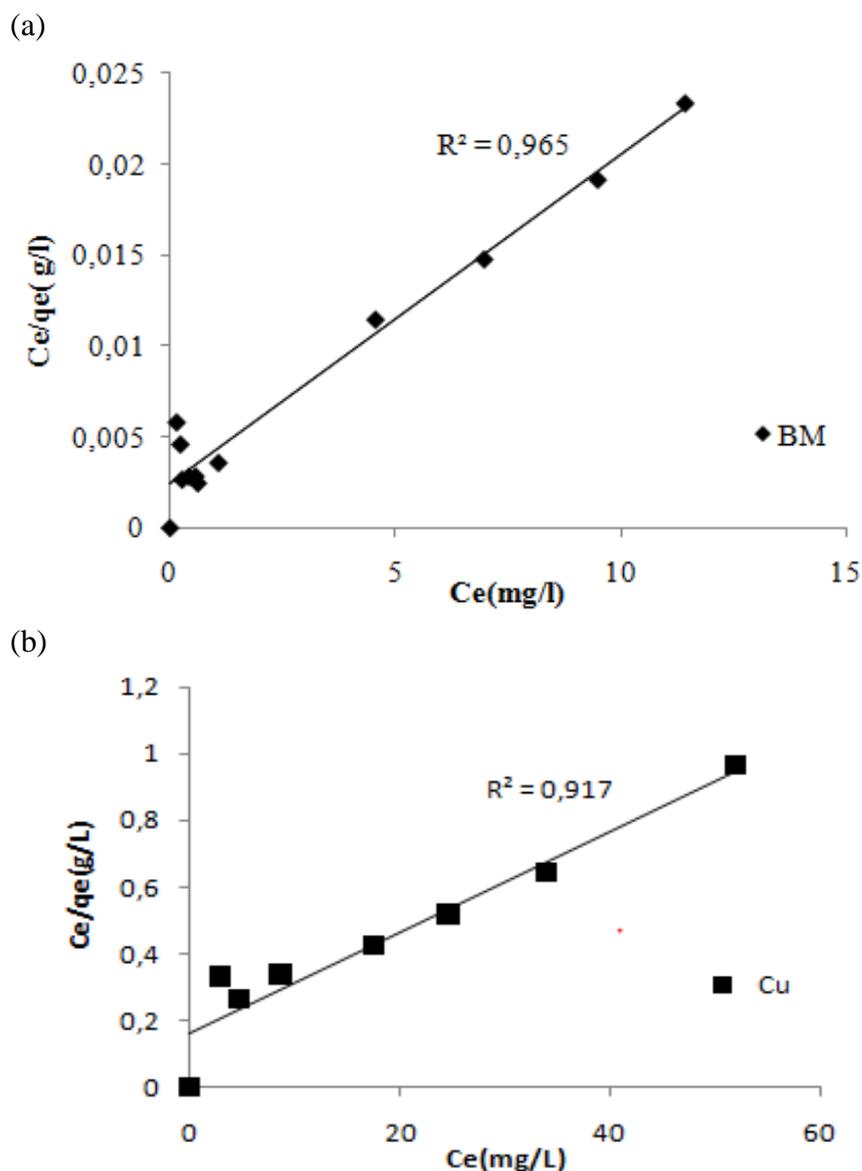


Figure VI.41 La représentation graphique du modèle de Langmuir d'adsorption (a) du bleu de méthylène et (b) du cuivre du matériau CA.

La figure VI.41 représente la linéarisation du modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre. Le modèle d'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du bleu de méthylène que du cuivre par le matériau CA avec un coefficient de corrélation satisfaisant et proche de l'unité.

Modèle de Freundlich

La figure VI.42 présente la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le modèle de Freundlich du matériau CA.

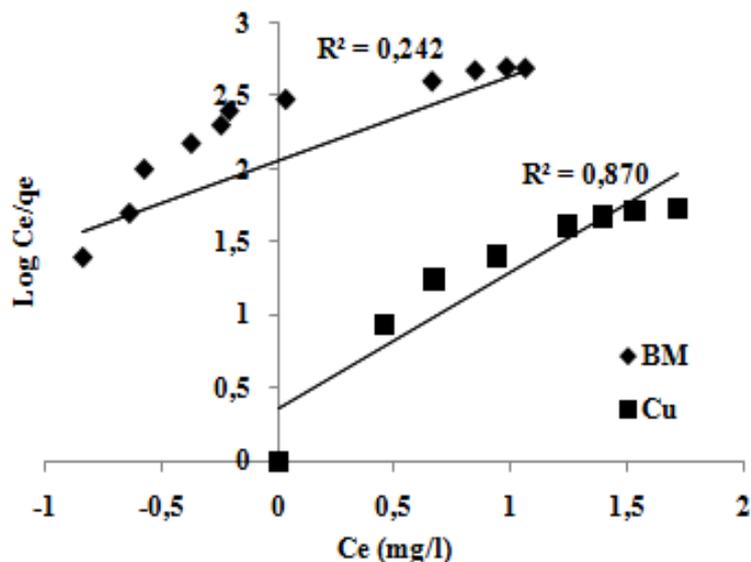


Figure VI.42 La représentation graphique du modèle de Freundlich d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre du matériau CA.

Le modèle de Freundlich est inapproprié pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre. Le tableau VI.11 regroupe les paramètres calculés des deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Tableau VI.11 Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

Le modèle d'isotherme	Paramètre	Bleu de méthylène	Cuivre
Le modèle de Langmuir	b(l/mg)	0,75	0,09
	q _{max} (mg/g)	667	59
	R ²	0,965	0,917
Le modèle de Freundlich	k _n (l/g)	114	2,29
	n	1,71	1,06
	R ²	0,242	0,870

Le Tableau VI.11 montre que l'adsorbant activé CA a conduit à une adsorption importante au bleu de méthylène 667 mg/g, et 59 mg/g pour le cuivre, cela peut être expliqué par le caractère poreux mixte (microporeux et mésoporeux) du matériau préparé ce qui a facilité la fixation des molécules au sein des sites actifs ; cette capacité d'adsorption est comparable avec d'autres adsorbants étudiés [28,29,30]. Les écailles de fruit de chêne et de fruit de casuarina ont été bien développées en matière de porosité et d'efficacité d'adsorption grâce au mode de traitement [31,32].

VI.2.4.6 Etude thermodynamique du matériau CA

La figure VI.43 représente la modélisation de l'effet de température sur l'adsorption et montre une bonne linéarité de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$.

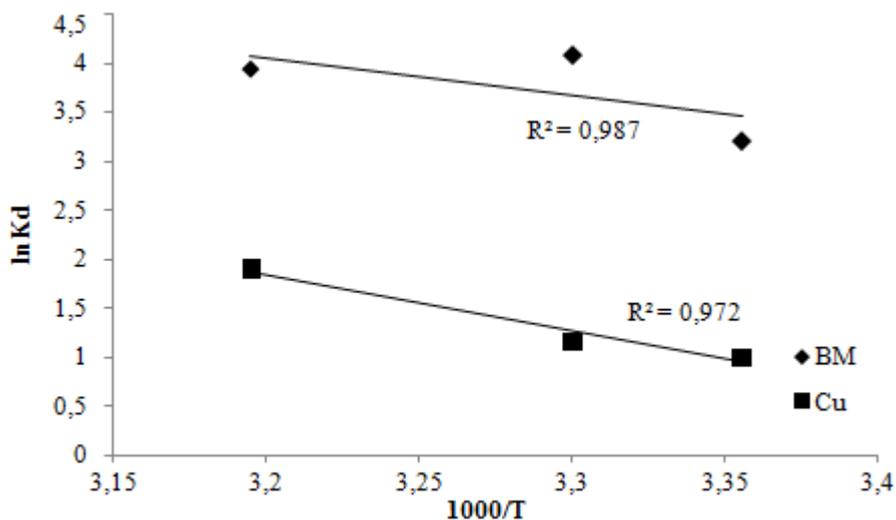


Figure VI.43 L'effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

Le tableau VI.6 montre que l'élimination du colorant et du métal par le matériau CA est décrit par un processus exothermique confirmé par les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔH° , les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° révèlent d'une spontanéité de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

Tableau VI.12 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par le matériau CA.

Les paramètres thermodynamiques	Bleu de méthylène	Cuivre
ΔS° (kJ/mol.k)	0,164	0,135
ΔH° (kJ/mol)	-10,66	-9,51
ΔG° (kJ/mol)		
298 K	-29,42	-17,00
303 K	-43,04	-22,18
313.K	-48,14	-38,90

Les tableaux VI.6 montre que l'élimination du colorant et du métal par le matériau CA est décrit par un processus exothermique confirmé par les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔH° , les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° révèlent d'une spontanéité de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

VI.3. Conclusion des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les écailles de fruit de chêne et de casuarina

L'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre a été étudiée en fonction des paramètres opératoires, par une étude cinétique, et par l'étude des équilibres d'adsorption. Les profils de cinétique et les isothermes d'équilibre ont été établis, tracés et commentés.

La modélisation des profils de cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption a été menée en utilisant différents modèles afin de choisir les modèles les plus appropriés.

L'étude thermodynamique a été également conduite afin d'estimer les chaleurs d'adsorption et connaître les aspects énergétiques du processus.

Les résultats montrent que :

- L'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre n'est pas influencée par la variation du pH.
- Les masses des adsorbants des matériaux à l'état brut ON et CN sont achevées à 1 g et pour les matériaux activés à 0,1 g.
- La rétention du bleu de méthylène par les matériaux brut ON et CN est maximale après 2 h de contact et après 3 h par les charbons actifs OA et CA ; la rétention du cuivre par les biomasses ON et CN est achevée après 3 h et après 4 par les adsorbants activés OA et CA.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux à l'état brut et à l'état activé est décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre par tous les matériaux utilisés ON, CN, OA et CA.
- L'adsorption du bleu de méthylène et le cuivre par les matériaux à l'état brut et à l'état activé est de type I.
- La modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène et le cuivre par les matériaux à l'état brut et à l'état activé est décrite par le modèle de Langmuir.
- La quantité maximale adsorbée du bleu de méthylène est achevée par le matériau activé CA à 667 mg/g et pour le cuivre 83 mg/g par le matériau activé OA.
- L'étude thermodynamique du bleu de méthylène et du cuivre reflète une adsorption spontanée et favorable par tous les matériaux utilisés ON, CN, OA, et CA.

VI.4. Comparaison des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux bruts et activés

Cette étude est destinée à valoriser, l'écaille de fruit de chêne et de casuarina à l'état brut et à l'état activé afin de comparer les performances des deux matériaux pour l'adsorption selon l'efficacité désignée par la détermination de la capacité d'adsorption calculée par le modèle d'isotherme de Langmuir. La comparaison est présentée dans le tableau VI.13 et le tableau VI.14.

Tableau VI.13 La capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux ON, OA, CN et CA.

La capacité d'adsorption	ON	OA	CN	CA
q_{\max} (mg/g)	12	334	11	667

Le tableau VI.13 montre que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène est importante par les matériaux activés OA et CA que par les adsorbants bruts ON et CN ; l'activation physico-chimique est significative et a révélé une bonne diffusion au sein des adsorbants.

Tableau VI.14 La capacité d'adsorption du cuivre par les matériaux ON, OA, CN et CA.

La capacité d'adsorption	ON	OA	CN	CA
q_{\max} (mg/g)	2	83	3	59

Le tableau VI.14 montre que le cuivre est mieux adsorbé par les matériaux activés OA et CA que les biomasses brutes.

VI.5 Comparaison des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre par les matériaux activés

L'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre est favorisée par les charbons préparés OA et CA que par les matériaux bruts ON et CN.

Le tableau VI.15 procède une comparaison entre les deux matériaux activés OA et CA.

Tableau VI.15 La capacité d'adsorption du bleu de méthylène et le cuivre par les matériaux OA et CA.

Espèce	La capacité d'adsorption	OA	CA
Le bleu de méthylène	$q_{max} (mg/g)$	334	667
Le cuivre	$q_{max} (mg/g)$	83	59

L'adsorption du bleu de méthylène est meilleure par le matériau activé CA, en revanche le cuivre est mieux retenu par le matériau activé OA.

VI.6. Conclusion

L'adsorption par les matériaux activés est mieux considérée que par les matériaux bruts. Le mode de traitement avec de l'acide phosphorique et l'activation physique a permis d'obtenir des matériaux à grande porosité, ce qui a facilité la diffusion des substances au sein des adsorbants.

Les écailles de fruit de chêne et de casuarina peuvent être considérées comme des bons adsorbants et peuvent être améliorés par d'autres modes de traitement.

Références bibliographiques

- [1] Afrozea, S., Sena, T.K., Anga.M., et al.: Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism, *Desalination and Water Treatment*, 2015 pp 1-21.
- [2] Goher, M.E., Abd El-Monem A.M., Abdel-Satar A.M., et al.: Biosorption of some toxic metals from aqueous solution using non-living algal cells of *Chlorella Vulgaris*, *Journal of Elementology*, 21(3), 2016 pp 703-714.
- [3] Arie, A.A., Kristianto, H et Apecsiana, F.: Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by salacca peel based activated carbons, *Journal of Chemistry and Applied Chemical Engineering*, 2(1), 2018.
- [4] Abbar, B., Alema, A., Marcotte, S., et al.: Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 2017 pp 639–647.
- [5] Rangnani, D.: Bio sorption of Copper (II) ions from aqueous solution by dry biomass of Amaltas [*Cassia Fistula*], *International Journal of Green and Herbal Chemistr*, 7 (2), 2018 pp 327-334.
- [7] Igberase, E., Osifo, P et Ofomaja, A.: The Adsorption of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd by modified ligand in a single component aqueous solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2017.
- [8] Li, H., Liu, L., Cui, J., et al.: High-efficiency adsorption and regeneration of methylene blue and aniline onto activated carbon from waste edible fungus residue and its possible mechanism, *RSC Advances*, 10, 2020 pp 14262.
- [9] Safiur Rahman, M et Rafiqul Islam, M.: Effect of pH on isotherms modeling for Cu (II) ions adsorption using maple wood sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 2009 pp 273-280.
- [10] Ayawei, N., Ebelegi, A.N et Wankasi, D.: Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017.
- [11] Anitha, A., Murugalakshmi, R et Kohilavani, K.: Adsorption of copper by activated carbon from thumbai (*Leucus aspera*) leaves, *International Journal of Applied Engineering Research*, 3(13), 2018 pp 11035-11040.
- [12] Saha, P et Chowdhury, S.: Insight into adsorption thermodynamics, Mizutani Tadashi, IntechOpen, 2011.

- [13] Dar, B.A., Taher, A., Wani, A., et al.: Isotherms and thermodynamic studies on adsorption of copper on powder of shed pods of *Acacia nilotica*, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(2), 2013 pp 17-20.
- [14] Sharma, S., Tiwari, D.P et Pant, K.K.: Model-fitting approach for methylene blue dye adsorption on *Camelina* and *Sapindus* seeds-derived adsorbents, *Adsorption Science & Technology*, 34(9-10), 2016 pp 565–580.
- [15] Raffiea Baseri, J., Palanisamy, P.N et Sivakumar, P.: Preparation and characterization of activated carbon from *Thevetia peruviana* for the removal of dyes from textile waste water, *Advances in Applied Science Research*, 3(1), 2012 pp 377-383.
- [16] Perera, N.W.P.S., Herath, A.C., Gunathilake, C., et al.: Methylene blue adsorption onto surface modified beli (*Aegle Marmelos*) fruit shell biochar, *Biomedical Journal of Scientific and Technical Research*, 11(5), 2018.
- [17] Jawada, A.H., Abd Rashida, R., Ishaka, M.A.M., et al.: Adsorption of methylene blue onto activated carbon developed from biomass waste by H₂SO₄ activation: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 57, 2016 pp 25194–25206.
- [18] Lucaci, A.R., Bulgariu, D., Popescu, M.C., et al.: Adsorption of Cu(II) ions on adsorbent materials obtained from marine red algae *Callithamnion, corymbosum sp*, *Water*, 12, 2020 pp 372.
- [19] Kalak, T., Cierpiszewski, R et Ulewicz, M.: High efficiency of the removal process of Pb(II) and Cu(II) ions with the use of fly ash from incineration of sunflower and wood waste using the CFBC technology, *Energies*, 14, 2021 pp1771.
- [20] Hoslett, J., Ghazal, H., Ahmad, D., et al.: Removal of copper ions from aqueous solution using low temperature biochar derived from the pyrolysis of municipal solid waste, *Science of the Total Environment*, 673(10), 2019 pp 777-789.
- [21] Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., et al.: Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, *Toxicological and Environment Chemistry*, 94(7), 2012 pp 1-11.
- [22] Ingle, P.K., Karishma, A et Rathod, V.K.: Copper removal using acid activated peanut husk from aqueous solution, *Journal of Environmental*, 24(3), 2016.
- [23] Alcaraz, L., Fernandez, A.L., Garcia-Diaz, I., et al.: Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue, *Adsorption Science and Technology*, 36(5-6), 2018 pp 1331–1351.

- [24] Li, H., Yang, S., Sun, H., et al.: Production of activated carbon from cow manure for wastewater treatment, *Bioresources*, 13(2), 2018 pp 3135–3141.
- [25] Simonin, J.P et Boute, J.: Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics, *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, 15(1), 2016 pp 161-173.
- [26] Isam, M., Baloo, L., Rahman, S., et al.: Optimisation and modelling of Pb (II) and Cu (II) biosorption onto red algae (*Gracilaria changii*) by using response surface methodology, *Water*, 11, 2019 pp 2325.
- [27] Kour, J.: Effects of kinetic and thermodynamic parameters on the sorption of copper metal ions, *GoldenGate Journal of Science and Technology*, 2016.
- [28] Pipiska, M., Valica, M., Partelova, D., et al.: Removal of synthetic dyes by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia Dubyana*: A batch biosorption study, *Environments*, 5(10), 2018.
- [29] Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., et al.: Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study, *Journal of Molecular Liquids*, 315(1), 2020 pp 113743.
- [30] Guo, D., Li, Y., Cui, B., et al.: Natural adsorption of methylene blue by waste fallen leaves of *Magnoliaceae* and its repeated thermal regeneration for reuse, *Journal of Cleaner Production*, 267(10), 2020 pp 121903.
- [31] Mazlan, M.F., Uemura, Y., Yusup, S., et al.: Activated carbon from rubber wood sawdust by carbon dioxide activation, *Procedia Engineering*, 148, 2016 pp 530–537.
- [32] Ravichandran, P., Sugumaran, P., Seshadri, S., et al.: optimizing the route for production of activated carbon from *Casuarina equisetifolia* fruit waste, *Royal Society Open Science*, 5, 2018.

Conclusion générale

Et Perspectives

Conclusion générale

Notre étude s'inscrit dans le contexte général de la préservation de l'environnement, qui a comme corollaire la recherche de nouvelles approches, en termes de procédés et de matériaux pour un développement durable.

Plus concrètement, ce travail se veut une contribution aux efforts qui sont entrepris actuellement dans le domaine de l'écologie industrielle et plus précisément aux nuisances causées par les rejets industriels qui posent un problème majeur qui menace la vie aquatique, et l'environnement.

Par les objectifs de notre travail, celui d'évaluer l'efficacité de nouvelles biomasses écologiques pour l'environnement considérées comme alternatives à des matériaux traditionnels utilisés pour le traitement des effluents industriels à cause du véritable danger qu'ils représentent vis à vis l'environnement, est le plus important.

L'une des méthodes les plus communément utilisées pour le traitement des rejets industriels liquides est l'adsorption pour éliminer les substances polluantes et nocives. Il se trouve, que la mise en œuvre de l'adsorption nécessite de disposer de grandes quantités d'adsorbants efficaces peu onéreux et abondant.

L'une des alternatives aux adsorbants traditionnels, tels que le charbon activé, par exemple est justement l'utilisation de matrices solides issues de la biomasse. Deux matrices solides ont été utilisées comme adsorbants : les écailles de fruit de chêne et les écailles de fruit de casuarina ; les deux biomasses ont été testées à leur état brut et puis testées après modification par un traitement combiné d'un agent chimique l'acide phosphorique et activation physique par pyrolyse.

Le bleu de méthylène et le cuivre ont été testés comme des substances à adsorber, ce sont des matières qui sont utilisés dans les industries et rejetées dans les eaux résiduaires industrielles. Ces composés ont été choisis comme effluents pour leur toxicité et leur présence dans les rejets de nombreuses industries locales.

Conclusion générale

La caractérisation des matériaux préparés a été menée par l'analyse thermogravimétrique pour l'examen des étapes de décomposition des matériaux et a confirmé la température de pyrolyse proposée lors de la préparation.

La mesure de la porosité des matériaux utilisés comme adsorbants, est essentielle car c'est une caractéristique essentielle indiquant l'aptitude et la capacité d'adsorption. Cette analyse a été réalisée par l'étude de l'adsorption de l'azote à 77 K et l'analyse des données par la méthode de "Brunauer, Emmet et Teller" désignée par la BET. Une importante porosité a été mise en évidence pour les adsorbants activés OA et CA ; due probablement au caractère micro et mésoporeux du matériau CA.

La détermination de la porosité des matériaux a été confirmée aussi par la détermination de l'indice d'iode qui est un paramètre identifiant d'un adsorbant, les résultats ont été cohérents avec ceux obtenus de la porosité. Le mode de traitement par l'acide phosphorique et l'activation physique des adsorbants a produit des adsorbants avec des caractéristiques intéressantes pour l'adsorption.

L'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre des solutions aqueuses a été étudiée en fonction de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant, du pH de la solution et du temps de contact.

L'évolution de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux à l'état brut et activés a été bien décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre aussi bien pour l'adsorption du cuivre sauf par le matériau CN où le modèle de la diffusion intraparticulaire a été intervenu pour décrire l'adsorption.

Les isothermes de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre obéissent au modèle de Langmuir qui a été convenable pour l'analyse des données expérimentales, les valeurs de capacités maximales obtenues par ce modèle sont données comme suit :

- pour l'adsorption du bleu de méthylène : ON (12 mg/g), CN (11 mg/g), OA (334 mg/g), et CA (667 mg/g) ;
- pour l'adsorption du cuivre : ON (2 mg/g), CN (3 mg/g), OA (83 mg/g), et CA (59 mg/g).

Conclusion générale

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du bleu de méthylène et de cuivre n'est pas influencée par l'augmentation de la température ; l'adsorption étant de type physisorption. La détermination des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption des deux substances est spontané, favorable et exothermique.

Pour conclure, on peut assurer que les matrices choisies pour la rétention du bleu de méthylène et de cuivre : les écailles de fruit de chêne et de fruit de casuarina peuvent être considérées comme des adsorbants de choix pour le traitement des eaux usées et représentent une bonne voie de la valorisation de biomasse.



Valorization of oak and casuarina fruit shells to reduce the rate of copper and methylene blue

F. Boumediene¹ · O. Abdallah¹ · B. Bensebia¹ · V. Slovák²

Received: 27 March 2021 / Revised: 29 June 2021 / Accepted: 3 September 2021
© Islamic Azad University (IAU) 2021

Abstract

To valorize biomass and reduce the toxicity of industrial effluents, this study focused on two biomasses derived from fruit shells of oak and casuarina, used for the first time as adsorbents for the retention of copper ions Cu^{2+} and methylene blue by adsorption. The adsorbents were characterized by specific surface area, volume and surface of micropores and mesopores, thermogravimetry, and iodine number. The adsorption was carried out in batch, by studying the adsorption kinetics and isotherms to describe the phenomena of effluent removal. The highest capacity of adsorption of methylene blue was founded for activated casuarina, 667 mg/g after 2 h of contact and 83 mg/g for copper ions by activated oak after 3 h. This study showed that simple materials based on biomass, oak and casuarina fruit shells can be used to treat industrial effluents.

Keywords Activated biomass · Oak · Casuarina · Methylene blue · Copper ions · Adsorption

Introduction

The use of biomass is expanding increasingly by exploiting new products: activated carbons, biomaterials, biofuels, and bioliquids, and it adapts to the issues and objectives of development and economy. Several studies have focused on biomass as adsorbents due their high potential for fixing various pollutants (Kaveeshwar 2018). Different biomasses were used for the removal of toxic substances, for example: bagasse and cluster stalks (Alcaraz et al. 2018); eucalyptus sheatianabarck (Sharmeen 2016); macroalgae (*Sargassum crassifolium*) (Putri and Syafiq 2019); amaltas (*Cassia Fistula*) (Rangnani 2018); and Salacca peel (Arie et al. 2018).

The diversity and abandonment of plants in Algeria have made them an important source of biomass; the implementation of development projects in the field of renewable energy has reinforced such studies. About 4.1 million

hectares of forest heritage are divided in the Algerian territory; oak (*Quercus ilex* L.) forest takes the largest surface area estimated at 500 thousand hectares with production of 11 thousand quintals of oak fruit. Casuarina (*Casuarinas equisetifolia* L.) trees are very abundant in Algeria and considered as wild trees spreading over large areas, what is the advantage of reusing these wastes. Oaks belong to the family of Fagaceas in the genus *Quercu*, used in many studies for medical preparations, tanning leather species, bioethanol, and construction. *Casuarina* is a genus of Casuarinaceae family; the wood is generally used for construction and fruit for phytotherapy.

Fruit shells of oak and casuarina are significant wastes in Algeria; they are burned without being used as a real source of energy in the field of treatment, which led to the valorization of this kind of biomass through this work.

Pollution of water is usually caused by industrial discharges from different industries: dyes, pesticides, herbicides, and heavy metals, which damage the aquatic life and nature balance because of the high rate of toxic substances (Pandya et al. 2017). The textile industry, the coating of copper tanks, and the manufacture of alloys are increasingly developing in Algeria, but on the other hand, discharges are laden with toxic dyes and metal ions. Effluents that exceed legislative standards must be treated because they accumulate, causing cancerous diseases (Timková et al. 2018). The presence of traces of copper metal is

Editorial responsibility: Maryam Shabani.

✉ V. Slovák
vaclav.slovak@osu.cz

¹ Laboratory of Water and Environment, Department of Process and Engineering, Faculty of Technology, University of Hassiba Benbouali, Chlef, Algeria

² Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic



necessary for human and animals' health and plants, but too much copper causes eminent problems. Higher concentration of copper in the environment can be absorbed by animals which influence negatively the activity of the microorganisms and cellular function (Nongrummy and Syiem 2012; Giangregorio et al. 2020). It can also influence the production of some farmlands due to the acidity of the soil caused by the high concentration of copper and limit the growth of some types of algae (Knauer et al. 1997) and plants (Gong 2019). A big dose of methylene blue in wastewater accumulates in water, affects agriculture, animals, and living organisms (Hurairah et al. 2020), and causes real diseases (Zhu et al. 2018). The harmful effect of copper ions and methylene blue in wastewater produced by the textile manufacturing and copper cable industries on the environment and ecological life has to be necessarily controlled and treated.

One of the most suitable methods of treatment is adsorption (Kang et al. 2018a). According to the literature, the adsorption of copper is possible by the wood sawdust, pulp, and lignin of oak trees with a possibility of regeneration of the adsorbent and capacity of adsorption in the range of 1–9 mg/g (Sciban and Klasnja 2004). Copper ions adsorbed by the casuarinas bark reached a capacity of 16.58 mg/g (Mohan and Sumitha 2008); the methylene blue dye removed by raw oak fruit hulls reveals a capacity of adsorption in the range of 50–57 mg/g (Seidmohammadi et al. 2019), and 110 mg/g of methylene blue was adsorbed from aqueous solution using casuarina needles (Dahri 2015).

The objective of this study is to test and improve the adsorption properties of fruit shell of oak and casuarina for possible application in waste water treatment, specifically for the removal of copper ions Cu^{2+} and methylene blue.

Materials and methods

Preparation of the adsorbents

One part of the fruit shells of oak (ON) and casuarina (CN) were collected in the region of Safsaf in Mostaganem, Algeria, washed with distilled water, dried at 60 °C and characterized. Chemical and physical activation were carried out to obtain two activated carbons (OA) and (CA). A mass of 50 g of powder shell was impregnated with 200 ml of phosphoric acid solution H_3PO_4 (15%) for one and a half hours of agitation, the solution was then filtered; the obtained solid was dried at 60 °C for 24 h and calcined at 600 °C for 2 h in a laboratory furnace. The obtained material was rinsed with HCl (0.1 M) and then with distilled water to a neutral pH, dried at 60 °C for 48 h, ground, and sieved. (Fraction below 80 μm was taken for the experiments.)

Characterization of adsorbents

Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric experiments were performed on Setaram Setsys thermal analyzer; the samples were introduced into alumina crucibles and heated from 20 to 900 °C under an inert atmosphere of argon (flow rate 40 ml/min) at a heating rate of 10 °C/min.

Nitrogen adsorption

Before measurement, ON and CN samples were dried for 24 h at 60 °C, and OA and CA samples were degassed for 8 h at 250 °C. Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured at 77 K by Quantachrome instrument model AutosorbiQ-XR. Adsorption isotherms were used to calculate the BET surface area according to the recommendations for microporous materials (Thommes et al. 2015). The surface and volume of micropores and mesopores were calculated from pore size distribution curves. These were obtained by fitting the experimental adsorption data by a QSDFT adsorption kernel assuming a heterogeneous carbon surface of the slit and cylindrical pore shape.

Iodine number

Iodine number was determined using ASTM method (ATSM 1994) which can estimate the porosity. A dry mass of 1 g of each adsorbent was added to 10 ml of hydrochloric acid in Erlenmeyer flask; the mixture was heated for 30 s, cooled, then mixed with 100 ml of iodine solution (0.1 M), stirred for 30 s and filtered. 50 ml of filtrate was taken and titrated with a solution of thiosulfate (0.1 M). At the end of titration, 2 ml of starch used as an indicator was added to the final solution by recording the volume of thiosulfate. The iodine number represents the iodine adsorbed by a gram of carbon tested.

Adsorption experiments

Adsorption of methylene blue (MB) and copper ions Cu^{2+} was investigated on the prepared adsorbents. The appropriate stock solutions were prepared from solid methylene blue (obtained from the textile industry of Tlemcen in Algeria with a purity of 99%) and copper sulfate pentahydrate from Merck Chemical products with a purity of 99% and distilled water.

Initial solutions 1000 mg/l (MB) and 300 mg/l (Cu^{2+}) were prepared, and solutions for adsorption tests were obtained by dilution.

The pH has an important effect on the adsorption; it affects the surface charge and the adsorbed effluents (Xu et al. 2017). To follow the effect of pH on adsorption, 0.1 g of each adsorbent was added to 50 ml of solution with concentration 500 mg/l (MB) or 200 mg/l (Cu^{2+}). The initial pH of those solutions was adjusted with hydrochloric acid and sodium hydroxide between 2 and 8 for methylene blue and from 2 to 6 for copper solutions. The mixture was shaken 2 h for methylene blue and 3 h for copper solution, filtered, and the concentration of MB and Cu^{2+} was determined in the filtrate.

To determine the appropriate time necessary for reaching the adsorption equilibrium, the kinetics of adsorption was tested at two levels of adsorbate concentration, 200 and 500 mg/l for methylene blue, 100 and 200 mg/l for copper solution. A mass of 0.1 g of activated carbons (OA, CA) or 1 g of natural sample (ON, CN) was mixed with 50 ml of adsorbate solution, shaken during a time interval of 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 and 300 min at room temperature, then filtered and analyzed.

The quantity adsorbed q_t (mg/g) was calculated as

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

where c_0 and c_t are the initial effluents concentration and the concentration at time t (mg/l), m represents the mass of adsorbent (g) and V the volume of the solution (l).

For adsorption isotherm measurement: a mixture of 1 g of natural biomass (ON, CN) or 0.1 g of activated carbons (OA, CA) was added to a volume of 50 ml of MB solution (concentration range 200–900 mg/l) or copper solution (10–200 mg/l), the mixture was shaken at ambient temperature for 3 h and 2 h for MB adsorption by natural biomasses and activated carbons successively, and for 3 and 4 h for copper adsorption of natural and activated materials, the

solutions were filtered and analyzed. The concentration of copper ions was determined by AAS (VARIAN AA240FS, wavelength 222.6 nm, calibration based on the copper standard for AAS from Fluka), and the concentration of MB was determined spectrophotometrically (UVmini-1240, MB was expected to be a pure substance). The adsorbed amount was calculated according to Eq. (1).

The equilibrium data were fitted with the linearized Langmuir isotherm model

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} \times \frac{1}{q_m} + c_e \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

where c_e is the concentration at equilibrium time (mg/l), q_m is the maximum quantity adsorbed (mg/g), and K_L (l/mg) is the constant of Langmuir. Method of the least squares was used for finding the slope of linear dependence of $\frac{c_e}{q_e}$ vs. c_e in Eq. (2) enabling determination of the maximal adsorbed amount q_m . The extent of correlation (linearity) was expressed as squared Pearson's correlation coefficient R^2 .

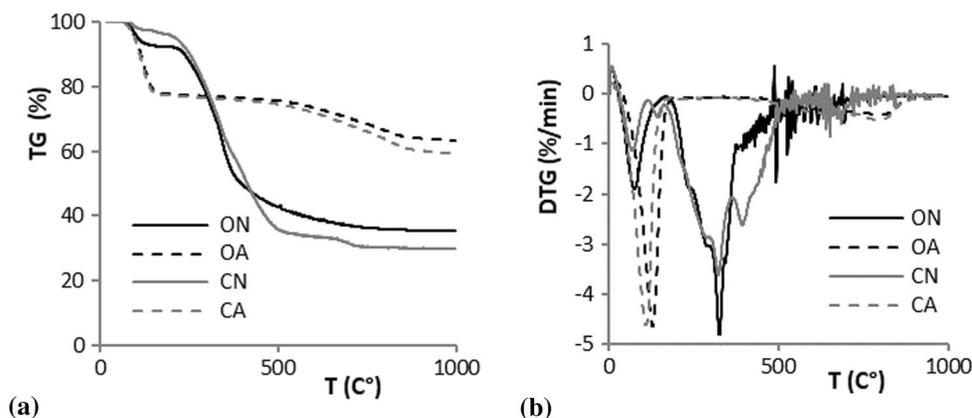
Results and discussion

Adsorbent characterization

Thermogravimetric analysis

To explore the suitability of the activation procedure, thermogravimetric experiments with all samples were performed (Fig. 1a for TG and b for DTG curves). For natural samples, three process steps of weight loss were found: the first one (below 150 °C) corresponds to water desorption, and the second one is observed in the range of 200 °C and 500 °C due to the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin (Ribeiro et al. 2017) which are the main components of biomass. The last step (above 500 °C) is accompanied with a small mass loss and represents the gradual decomposition of the char formed in the second step.

Fig. 1 a TG and b DTG curves for the activated carbons OA, CA and natural biomass ON and CN



Activated samples show a higher mass loss at the beginning of the heating up to 150 °C in comparison with natural samples. It means that the drying procedures after the last washing (60 °C, 48 h) were not sufficient for drying microporous materials, and the activated samples contain more than 20% of moisture. After this drying step, the activated samples are stable up to about 600 °C (the temperature of their calcination during preparation), and at higher temperature, they slowly decompose.

Thermoanalytical experiments confirmed that the calcination temperature used for the preparation of activated samples ensured the conversion of biomass to stable carbonaceous char.

Surface characterization

To assess the surface properties of the adsorbents, standard nitrogen physisorption experiments at 77 K and iodine number measurement were performed. The results are summarized in Table 1 and Fig. 2; both methods provide similar results and confirm each other.

The porosity (micro and meso) of natural samples is negligible and they can be understood as non-porous, although some macroporosity can be expected. The difference between oak and casuarina is not significant.

Contrary, both activated samples (Fig. 2a) show relatively high microporosity (pores below 2 nm) (Sing 2001), and for CA, a significant volume of mesopores was found.

Table 1 Surface properties of activated and natural samples

Samples	ON	OA	CN	CA
Surface area BET (m ² /g)	6	1041	3	990
Surface of micropores (m ² /g)	0	850	0	675
Volume of micropores (cc/g)	0	0.296	0	0.260
Surface of mesopores (m ² /g)	6	191	3	315
Volume of mesopores (cc/g)	0.010	0.179	0.006	0.365
Iodine number (mg/g)	45	692	23	960

OA is a microporous material, CA can be considered as a micro/mesoporous material, and both of them present a very high surface area similar to what has been found in such studies (Tuomikoski et al. 2019) for some agricultural residues containing cellulose, hemicellulosis and lignin. The increasing of the surface area is due to the phosphoric acid (Li et al. 2018; Tran et al. 2018), which diffuses inside the material, expands the pore size, and develops the porosity; the evolution of volatiles during calcination also creates a large surface (Pavlenko et al. 2018). To justify these results, a nitrogen adsorption/desorption isotherm was studied to classify the samples according to the IUPAC.

Figure 2b shows an isotherm type I for OA with a slight hysteresis which confirms a microporous surface loaded with some mesoporous; isotherm type IV for CA appears an important hysteresis loop, defined by a mixture of microporous and mesoporous system. This mixture of porosity for both oak and casuarina shell fruit activated makes them more important materials compared to other biomasses treated (Perera and Herath 2018; Kang et al. 2018b; Jia et al. 2018).

If we consider that the iodine number can be interpreted as the internal surface area (1 mg/g \approx 1 m²/g (El-Hendawy et al. 2001)), then the discrepancy between the iodine number and surface area determined by nitrogen sorption can be seen (Table 1). For natural samples, the iodine number shows higher surface area, while for activated ones, it is opposite. The reason could lie in character of the samples. The natural samples are not carbonized, they contain many reactive structural motifs available to interact with iodine (e.g., multiple bonds), and the adsorption of iodine is increased by these interactions. In the case of activated samples, the adsorption is the only expected interaction. Lower value of the iodine number in comparison with nitrogen sorption results is known to be related to the presence of oxygen in the samples (Donnet et al. 2005).

Adsorption tests

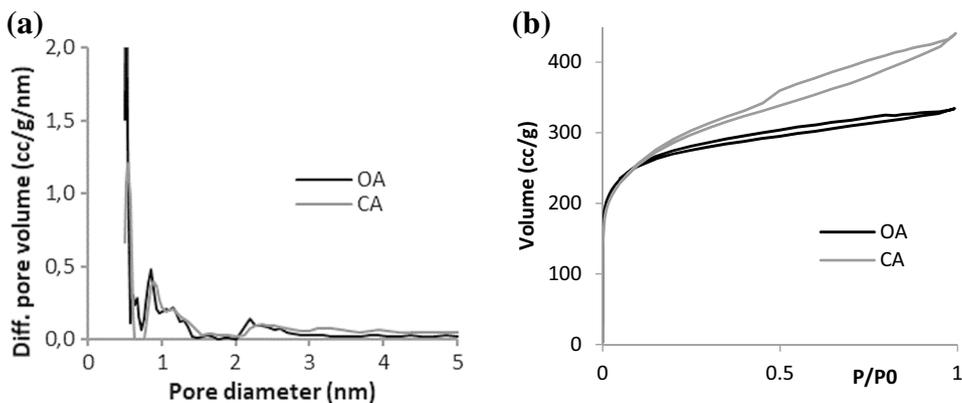
pH effect

Data presented in Fig. 3a show that the effect of pH on the adsorption of methylene blue is negligible. For all adsorbents, the adsorbed amount is practically constant in the whole studied range of pH. An electrostatic repulsion between the positive charge of the adsorbent and a positive charge of methylene blue at low pH (Guarín et al. 2018) could not be observed in this case.

The clear difference can be seen between natural and activated adsorbents. While the CN and ON materials adsorb only about 10 mg of MB per gram (under used conditions), the activated samples demonstrate much higher adsorption efficiency.

For copper, the best adsorption elimination is observed in Fig. 3b at pH 4–6, which is clearly seen for OA and CA adsorbents especially. Similar dependence of copper adsorption on the pH of a solution was reported in such studies (Isam et al. 2019; Kim et al. 2005). Adsorption of copper at low pH is not appreciable and can be explained by the competition between hydrogen ions and metal ions (Rahman and Islam 2009; Yu et al. 2000). In fact, by increasing pH, the concentration of hydrogen ions decreases in solution which improves the elimination of copper; but from pH 6.5, the capacity decrease can be

Fig. 2 Pore size distribution (a) and isotherm of nitrogen adsorption at 77 K (b) for activated samples



explained by the precipitation of copper into $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Ofomaja et al. 2010).

Kinetic of adsorption

Figure 4a shows a rapid retention of methylene blue during the first hour of contact, and the equilibrium is reached after a few minutes with a high adsorption quantity for activated adsorbents, which reveals a good chemical interaction between the surface of carbons and adsorbed

molecules (Kifuani et al. 2019). Whereas for the adsorption of copper, which is represented in Fig. 4b, the process is much slower, and this is mentioned in similar studies of copper adsorption (Zang et al. 2016). The equilibrium was achieved after 180 min for OA and CA, the rapid diffusion of the effluents inside the pores in the first minutes is due to the affinity between the surface of adsorbents and the substances retained (Chen 2017), as well as the high surface area of the materials obtained during the activation; for the untreated biomasses, the adsorption is negligible for both adsorbates.

Fig. 3 pH effect on adsorption of a MB (200/500 mg/l) and b of Cu^{2+} (100/200 mg/l)

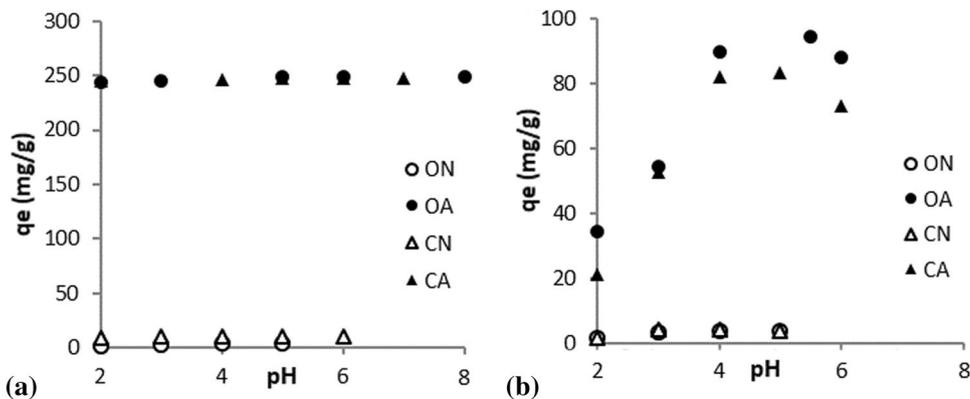


Fig. 4 Kinetic adsorption of a MB (200/500 mg/l) and b of Cu^{2+} (100/200 mg/l)

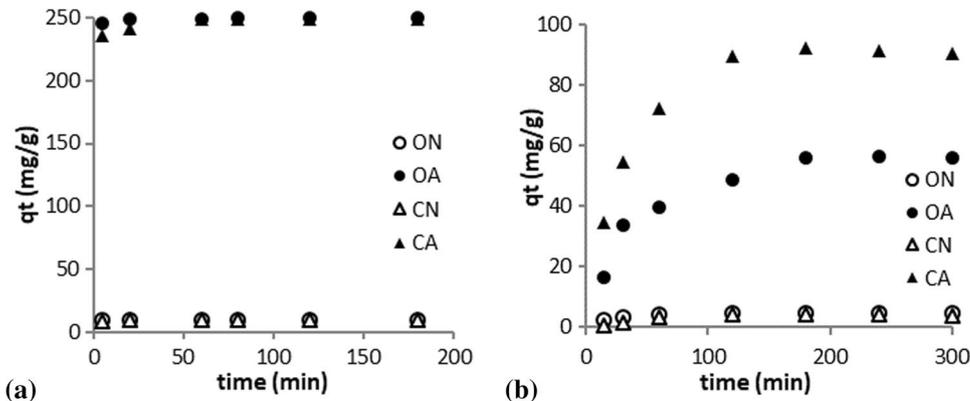


Fig. 5 Isotherm curves for adsorption of **a** MB and **b** of Cu^{2+}

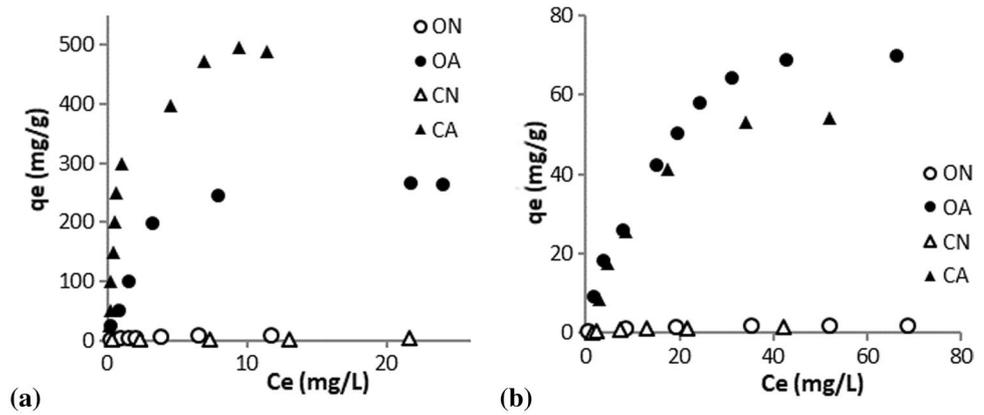


Fig. 6 Langmuir representation of adsorption of **a** MB and **b** of Cu^{2+}

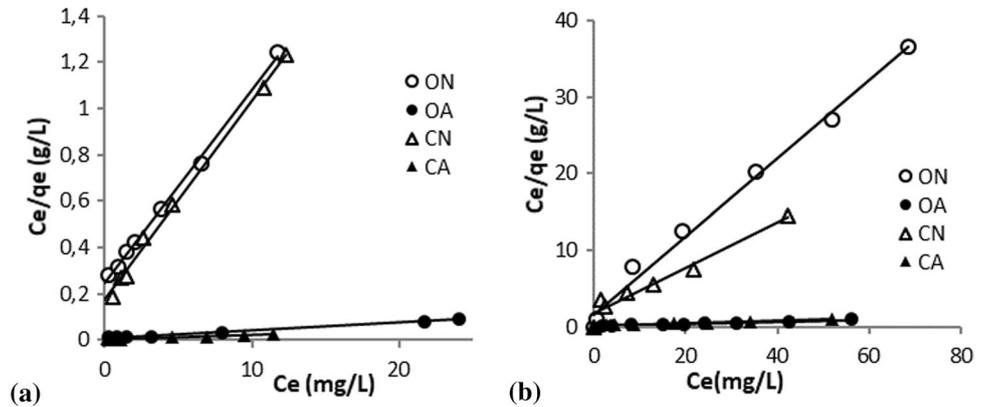


Table 2 Isotherm parameters of Langmuir model

Samples	R^2	Capacity of adsorption (mg/g)
CA MB	0.965	667
OA MB	0.979	334
CN MB	0.963	11
ON MB	0.955	12
CA Cu^{2+}	0.917	59
OA Cu^{2+}	0.950	83
CN Cu^{2+}	0.975	3
ON Cu^{2+}	0.991	2

Adsorption isotherms

The curves obtained in Fig. 5 are isotherm type I, with progressive saturation of the adsorbent sites substantially similar for all adsorbents. The amount adsorbed increases with the elevation of concentration in the solution and at the steady state of adsorbate equilibrium concentration capacity of adsorption remains constant. Linearization of isotherms by Langmuir model in Fig. 6 presents a good correlation proved by the coefficient in Table 2 and indicates a high affinity between the adsorbent and adsorbate (Nacke et al. 2016). Moreover, it can be assumed that the adsorption is monolayer, with the presence of free sites which include the reaction of adsorption. Regarding to Table 3, activated casuarina CA presents the higher



Table 3 Comparison of the capacity of adsorption of copper ions and methylene blue by some biomasses

Pollutant	Adsorbent	Capacity of adsorption (mg/g)	References
Cu ²⁺	Kush plant	71.01	Kour (2016)
	Algae <i>Lessonianigrescens</i>	54.4	Hansen (2017)
	Black tea	28.30	Gundogdu et al. (2018)
	Thumbai leaves	46.29	Anitha et al. (2018)
	Fruit shell of oak activated (OA)	83	Present study
Methylene blue	Date seed	42.57	Mahdi (2017)
	Date palm fronds	206.61	Zubair et al. (2020)
	Cotton gin trash	209	Haque (2020)
	Coffee husk	415.8	Tran (2020)
	Fruit shell of casuarina activated	667	Present study

capacity of adsorption compared with other activated carbons (Andrade et al. 2018; Benzaoui et al. 2018; Velkova et al. 2018); certainly the presence of a mixture of micropores and mesopores has an important effect during the adsorption process. The adsorption of copper ions was well established by activated materials than other biomasses studied (Ajaelu et al. 2019; Iyiola et al. 2019). Adsorption of methylene blue and copper by the prepared and natural samples is well described by Langmuir isotherm as it was mentioned in the case of the elimination of these two adsorbates (Pipiška et al. 2018; Wang et al. 2018).

Results of equilibrium studies are in good agreement with the porosity data; activated samples with a porous character present an important amount of adsorption, and the porosity of activated carbon was developed during the treatment with the chemical agent H₃PO₄ and calcination.

Conclusion

The main objective of this research was to characterize the new biomass, fruit shell of oak and casuarinas used as natural adsorbents and prepared as activated carbons and assess

their performance to remove methylene blue and copper from aqueous solutions.

According to the characterization data (BET and iodine number), it can be determined an important microporosity and mesoporosity for activated carbon with high surface area 1041 and 990 m²/g for OA and CA successively; natural samples CN and ON can be considered as macroporous materials with a very low surface area.

The adsorption tests carried out during this study allowed concluding that the elimination of methylene blue and copper in aqueous solution was favorable at ambient temperature.

The isotherm results of adsorption follow Langmuir model based on appreciable correlation factors, and the high capacity of adsorption of methylene blue was detected by treated casuarina at 667 mg/g (833 mg per g of dry adsorbent) after 2 h and for copper by treated oak with 83 mg/g (104 mg per g of dry adsorbent) after 3 h of contact. These values rank the tested activated materials among the most effective biomass-based adsorbents.

The preparation of carbons has well explored the affinity between the surfaces of adsorbents and effluent studies. The results of this study are satisfactory, and the used activated biomass can be exploited as good adsorbents.



Acknowledgements The authors heartily thank all members of the Department of Chemistry, University of Ostrava, especially Tomas Zelenka and Gabriela Zelenkova, for their execution of the characterization experiments, and for their warm welcome. They also thank the General Directorate of Scientific Research and Technological Development of Algeria (DGRSDT) for their financial support.

Funding This work was supported by the General Directorate of Scientific Research and Technological Development in Algeria (DGRSDT).

Data availability All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Code availability Not applicable.

Declarations

Conflict of interest The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

References

- Ajaelu CJ, Ibironke L, Oladinni AB (2019) Copper (II) ions adsorption by untreated and chemically modified *Tectona grandis* (Teak bark): kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Afr J Biotechnol* 18:296–306
- Alcaraz L, López-Fernández A, García-Díaz I, López FA (2018) Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. *Adsorpt Sci Technol* 36:1331–1351. <https://doi.org/10.1177/0263617418770295>
- Andrade SN, Veloso CM, Fontan RCI, Bonomo RCF, Santos LS, Brito MJP, Diniz GA (2018) Chemical-activated carbon from coconut (*Cocos nucifera*) endocarp waste and its application in the adsorption of β -lactoglobulin protein. *Revista Mexicana De Ingeniería Química* 17:463–475. <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018y17n2/Andrade>
- Anitha A, Murugalakshmi R, Kohilavani K (2018) Adsorption of copper by activated carbon from thumbai (*Leucus aspera*) leaves. *Int J Appl Eng Res* 13:11035–11040
- Arie AA, Kristianto H, Apecciana F (2018) Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by salacca peel based activated carbons. *J Chem Appl Chem Eng*. <https://doi.org/10.4172/2576-3954.1000113>
- ATSM D-46007-94 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon Part 30, New York (1994) (n.d.). <https://mazaehgroup.webs.com/Downloads/ASTM%20D4607-94%20Iodine%20test%20method.pdf>. Accessed 25 June 2021
- Benzaoui T, Selatnia A, Djabali D (2018) Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. *Adsorpt Sci Technol* 36:114–129. <https://doi.org/10.1177/0263617416685099>
- Chen T (2017) Facile synthesis of low-cost biomass-based γ -Fe₂O₃/C for efficient adsorption and catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. *RSC Adv* 8
- Dahri MK (2015) Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *AEJ* 54:1253–1263
- Donnet JB, Santini A, Maafa D, Balard H, Padella F, Barbera AL (2005) The difference between iodine number and nitrogen surface area determinations for carbon blacks. *Rubber Chem Technol* 79:15
- El-Hendawy A-NA, Samra SE, Girgis BS (2001) Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surf* 180:209–221
- Giangregorio N, Tonazzi A, Console L, Prejanò M, Marino T, Russo N, Indiveri C (2020) Effect of copper on the mitochondrial carnitine/acylcarnitine carrier via interaction with Cys136 and Cys155. *Possible Implic Pathophysiol Mol* 25:820. <https://doi.org/10.3390/molecules25040820>
- Gong Q (2019) Effects of copper on the growth, antioxidant enzymes and photosynthesis of spinach seedlings. *Ecotoxicol Environ Saf* 171:771–780
- Guarín JR, Moreno-Pirajan JC, Giraldo L (2018) Kinetic Study of the bioadsorption of methylene blue on the surface of the biomass obtained from the Algae *D. Antarctica*. *J Chem* 12:13
- Gundogdu A, Senturk HB, Duran C, Imamoglu M, Soyak M (2018) A new low-cost activated carbon produced from tea-industry waste for removal of Cu(II) ions from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluation. *Karadeniz Chem Sci Tech* 2:1–10
- Hansen HK (2017) Possible use of the algae *Lessonia nigrescens* as a biosorbent: differences in copper sorption behavior using either blades or stipes. *Waste Biomass Valor* 8:1295–1302
- Haque ANA (2020) Kinetics and equilibrium adsorption of methylene blue onto cotton gin trash bioadsorbents. *Cellulose* 27:6485–6504
- Hurairah SN, Lajis N, Halim AA (2020) Methylene blue removal from aqueous solution by adsorption on *Archidendron jiringa* seed shells. *J Geosci Environ Prot* 8:16
- Isam M, Baloo L, Kutty SRM, Yavari S (2019) Optimisation and modelling of Pb(II) and Cu(II) biosorption onto red algae (*Gracilaria changii*) by using response surface methodology. *Water* 11:2325
- Iyiola EA, Owoyemi JM, Saliu TP, Olufemi B, Dania DO, Olasunkanmi O, Ayanleye SO, Wekesa A (2019) Efficiency of sawdust from selected African indigenous wood spp. as a low-cost adsorbent for removal of copper ion from contaminated water. *Int Res J Pure Appl Chem* 19:1–9
- Jia L, Fan B, Li B, Yao Y-X, Huo R-P, Zhao R, Qiao X-L, Jin Y (2018) Effects of pyrolysis mode and particle size on the microscopic characteristics and mercury adsorption characteristics of biomass char. *BioResources* 13:5450–5471
- Kang S, Fu J, Deng Z, Jiang S, Zhong G, Xu Y, Guo J, Zhou J (2018a) Valorization of biomass hydrolysis waste: activated carbon from humins as exceptional sorbent for wastewater treatment. *Sustainability* 10:1795
- Kang K-Y, Hwang K-R, Park J-Y, Lee J-P, Kim J-S, Lee J-S (2018b) Critical point drying: an effective drying method for direct measurement of the surface area of a pretreated cellulosic biomass. *Polymers* 10:676
- Kaveeshwar AR (2018) Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Process Saf Environ Prot* 114:107–122
- Kifuaui KM, Mayeko AKK, Ilinga B, Bokolombe PN, Ondongo TM (2019) Kinetic and thermodynamic studies adsorption of Methylene Blue (MB) in aqueous solution on a bioadsorbent from *Cucumeropsis mannii* Naudin waste seeds. *I J b c s* 12:2412
- Kim T-Y, Park S-K, Cho S-Y, Kim H-B, Kang Y, Kim S-D, Kim S-J (2005) Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean J Chem Eng* 22:8
- Knauer K, Behra R, Sigg L (1997) Effects of free Cu²⁺ and Zn²⁺ ions on growth and metal accumulation in freshwater algae. *Environ Toxicol Chem* 16:220–229. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160218>
- Kour J (2016) Effects of kinetic and thermodynamic parameters on the sorption of copper metal ions. *Golden Gate J Sci Technol* 5

- Li H, Yang S, Sun H, Liu X (2018) Production of activated carbon from cow manure for wastewater treatment. *BioResources* 13:3135–3143
- Mahdi Z (2017) Influence of pyrolysis conditions on surface characteristics and methylene blue adsorption of biochar derived from date seed biomass. *Waste Biomass Valor* 8:2061–2073
- Mohan S, Sumitha K (2008) Removal of Cu (II) by adsorption using *Casuarina equisetifolia* bark. *Environ Eng Sci* 25:10
- Nacke H, Gonçalves AC, Campagnolo MA, Coelho GF, Schwantes D, dos Santos MG, Briesch DL, Zimmermann J (2016) Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from water by *Jatropha curcas* L. as Biosorbent. *Open Chem* 14:103–117
- Nongrummy NA, Syiem MB (2012) Effects of copper ion (Cu^{2+}) on the physiological and biochemical activities of the cyanobacterium *Nostoc ANTH*. *Environ Eng Res*. <https://doi.org/10.4491/eer.2012.17.S1.S63>
- Ofomaja AE, Unuabonah EI, Oladoja NA (2010) Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresour Technol* 9
- Pandya KY, Patel RV, Jasrai JT, Brahmabhatt N (2017) Optimization of Cr and Cu biosorption by green marine algae *Caulerpa racemosavar cylindracea* & *Ulva lactuca*. *Int J Adv Res* 5:923–939
- Pavlenko VV, Abbas Q, Przygocki P, Konkova T, Supiyeva Z, Abeykoon N, Prikhodko N, Bijsenbayev M, Kurbatov A, Lesbayev BT, Mansurov ZA (2018) Temperature dependent characteristics of activated carbons from walnut shells for improved supercapacitor performance. *Eurazian Chem Technol J* 20:99–105
- Perera N, Herath AC (2018) Methylene blue adsorption onto surface modified beli (*Aegle marmelos*) fruit shell biochar. *Biomed J Sci Tech Res* 11:9
- Pipířka M, Valica M, Partelová D, Horník M, Lesný J, Hostin S (2018) Removal of synthetic dyes by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia dubyana*: a batch biosorption study. *Environments* 5:10
- Putri LSE, Syafiq E (2019) The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using *Sargassum crassifolium*. *Int J GEOMATE* 17:21–27
- Rahman MS, Islam MR (2009) Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chem Eng J* 8
- Rangnani D (2018) Biosorption of copper (II) ions from aqueous solutions by dry biomass of amaltas (*Cassia fistula*). *Int J Green Herb Chem* 7:327–334
- Ribeiro G, Silva DS, Santos C, Vieira A, Bezerra C, Tanaka A, Sanatan S (2017) Removal of remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. *Polimeros* 27:16–26
- Sciban M, Klasnja M (2004) Study of the adsorption of copper(II) Ions from water onto wood sawdust. *Pulp Lignin Adsorpt Sci Technol* 22:195–206. <https://doi.org/10.1260/0263617041503444>
- Seidmohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Leili M, Vaziri Y, Hayati B, Shekarchi AA, Bagheri A, Khanghah SBN, Keshavarzpour A (2019) A comparative study for the removal of methylene blue dye from aqueous solution by novel activated carbon based adsorbents. *Prog Color Colorants Coat* 12:133–144
- Sharmeen A (2016) Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalin Water Treat* 57:5858–5878
- Sing K (2001) The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloid Surf A* 187–188:3–9
- Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87:10551–11069
- Timková I, Sedláková-Kaduková J, Pristař P (2018) Biosorption and bioaccumulation abilities of actinomycetes/streptomycetes isolated from metal contaminated sites. *Separations* 5:1–14. <https://doi.org/10.3390/separations5040054>
- Tran TH (2020) Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci Total Environ* 725:138325
- Tran HN, Chao H-P, You S-J (2018) Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: synthesis and characterizations. *Adsorpt Sci Technol* 36:95–113. <https://doi.org/10.1177/0263617416684837>
- Tuomikoski S, Kupila R, Romar H, Bergna D, Kangas T, Runtti H, Lassi U (2019) Zinc adsorption by activated carbon prepared from lignocellulosic waste biomass. *Appl Sci Biol* 9:4583
- Velkova Z, Kirova G, Stoytcheva M, Gochev V (2018) Biosorption of Congo red and methylene blue by pretreated waste *Streptomyces fradiae* biomass—equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Serb Chem Soc* 83:107–120
- Wang M, Chen T, Yan B, Li L, Xu D, Xiao X (2018) Characterization of the adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto pyrolytic sludge-derived adsorbents. *Water* 10:1816



- Xu L, Zheng X, Cui H, Zhu Z, Liang J, Zhou J (2017) Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of cadmium from aqueous solution by modified biomass ash. *Bioinorg Chem Appl* 9:10
- Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL (2000) The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. *J Hazard Mater* 80:33–42
- Zang C, Ren Y, Wang F, Lin H, Chen Y (2016) Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by ammoniated cotton fiber. *J Eng Fibers Fabr* 11:155892501601100400. <https://doi.org/10.1177/155892501601100403>
- Zhu C, Feng Q, Ma H, Wu M, Wang D, Wang Z (2018) Effect of methylene blue on the properties and microbial community of anaerobic granular sludge. *BioResources* 13:6033–6046
- Zubair M, Mu ND, Aziz HA, Al-Harhi MA (2020) Adsorption Behavior and mechanism of methylene blue, crystal violet, eriochrome black T, and methyl orange dyes onto biochar-derived date palm fronds waste produced at different pyrolysis conditions. *Water Air Soil Pollut* 231:240

