

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hassiba Benbouali de Chlef
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème :

**Préparation et utilisation d'un composite pour le
traitement des effluents liquides.**

Présenté par :

M^{elle} BENDAOUDIA Amina

Devant le jury composé de :

Mme Tahraoui Douma Naima

Pr.

Présidente

Mme. Ouagued Malika

MCA

Examinatrice

Mme. Henini Ghania

Pr.

Encadreur

Mr. Laidani Ykhlef

Pr.

Co-Encadreur

Année universitaire : 2024 / 2025

SOMMAIRE

Remerciement	i
Dédicace	ii
Résumé.....	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Liste des abréviations	vi
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Effluents liquides	3
I.2.1. Généralité sur la pollution de l'eau.....	3
I.2.1.1. Définition.....	3
I.2.1.2. Type de pollution.....	3
A. Pollution physique	3
B. Pollution chimique	3
I.2.2. Polluants et origine de pollution	4
I.2.2.1. Eaux usées domestiques	5
I.2.2.2. Implantations industrielles	5
I.2.2.3. Activités agricoles.....	5
I.2.2.4. Industrie textile.....	6
I.2.3. Procédés de traitement des eaux industrielles polluées	6
I.2.3.1. Traitement physique	6
I.2.3.2. Traitements physico-chimiques	6
I.2.3.3. Traitement biologique	7
I.2.3.4. Traitements tertiaires ou de finition.....	7
I.2.3.5. Traitements des boues	7
I.3. Colorants synthétiques	8
I.3.1. Généralité	8
I.3.2. Définition.....	8
I.3.3. Classification des colorants	9
I.3.3.1. Selon leur structure chimique	9
A. Colorants azoïque	9

B. Colorants anthraquinoniques	9
C. Colorants triphénylméthanes	9
D. Colorants xanthènes	10
E. Colorants phtalocyanines.....	10
F. Colorants nitrés et nitrosés	11
I.3.3.2. Classification chimique selon la nature du groupement chromophore	11
A. Classification tinctoriale	11
I.3.4. Dangers des colorants synthétiques.....	12
I.3.4.1. Risques pour la Santé	12
I.3.4.2. Risques pour l'environnement.....	12
I.3.4. Procédés d'élimination des colorants	12
I.4. Phénomène d'adsorption.....	13
I.4.1. Définition.....	13
I.4.2. Principe de l'adsorption.....	14
I.4.2.1. Adsorption physique	14
I.4.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)	14
I.4.3. Mécanisme d'adsorption.....	15
I.4.4. Paramètres influents l'adsorption	16
I.4.5. Modélisation de l'adsorption	17
I.4.5.1. Isotherme de Freundlich.....	17
I.4.5.2. Isotherme de Langmuir	17
I.4.5.3. Modèle de Temkin.....	17
I.4.5.4. Modèle de Dubinin-Raduchkovich	17
I.4.6. Isothermes d'adsorption.....	18
I.4.6.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre (modèle lagergren)	19
I.4.6.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre	19
I.4.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	19
I.4.6.4. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
I.5. Matériaux composites	20
I.5.1. Définition.....	20
I.5.1.1. Matrice	21
I.5.1.2. Renforts	21
I.5.2. Types des matériaux composites	22
I.5.2.1. Grande diffusion	22

I.5.2.2. Hautes performances	22
I.5.3. Préparation des fibres naturelles	22
I.6. Conclusion.....	23

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction	24
II.2. Produits chimiques utilisés	24
A. Verrerie et appareillage	24
B. Produits utilisées	24
II.3. Colorant textile	25
II.4. Figue de barbarie (<i>Opuntia ficus indica</i>).....	26
II.4.1. Définition.....	26
II.4.2. Composition de la figue de barbarie.....	26
II.4.3. Description morphologie de la Figue de Barbarie (<i>Opuntia ficus indica</i>)	27
II.5. Elaboration de l'adsorbant	28
II.5.1. Traitement des fibres <i>Opuntia ficus indica</i>	28
II.5.2. Préparation du composite	30
II.5.3. Caractérisation du composite	31
II.5.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRFT).....	31
II.5.3.2. Spectroscopie UV-visible	32
II.6. Protocol expérimental d'adsorption.....	32
II.6.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	32
II.6.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	33
II.7. Mode opératoire d'adsorption	33
II.8. Conclusion.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	35
III.2. Procédure expérimentale.....	35
III.3. Résultats de la caractérisation du composite	36
III.3.1. Analyse par l'IRTF	36
III.4. Résultats des essais d'adsorption	38
III.4.1. Optimisation des paramètres influant sur le système	38

III.4.1.1. pH point de charge zéro (pH_{pcz}).....	38
III.4.1.2. Effet de la dose des adsorbants.....	39
III.4.1.3. Effet du temps de contact.....	41
III.4.1.4. Effet de pH initial du colorant.....	42
III.4.1.5. Effet de concentration initiale.....	43
III.4.1.6. Effet des agents additifs.....	44
III.4.1.7. Influence de la température.....	45
III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
III.4.3. Cinétiques d'adsorption de colorant.....	49
III.4.4. Etude thermodynamique.....	51
II.5. Conclusion.....	53
Conclusion générale.....	54
Références bibliographique	

Remerciements

On remercie Dieu le Tout- Puissant de m' avoir donné la santé et la volonté d' entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme **Henini Ghania**. Je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.*

*Mes vifs remerciements vont également à M. **Laidani Ykhlef** (Co- Encadreur), pour son soutien moral et ses encouragements. Merci pour sa gentillesse.*

*Mes sincères remerciements à Mme **Tahraoui Douma Naima** (Pr.) de l'université de Chlef pour avoir accepté de présider le jury. C'est un honneur pour nous de la voir siéger parmi les membres du jury de ce mémoire.*

*Mon remerciement à Mme **Ouagued Malika** (MCA) de l'université de Chlef, qui a accepté d'examiner ce modeste travail et de l'enrichir par ses propositions.*

*Enfin, je remercie, toute ma famille, mes frères **Hamouda** et **Abdelghani** et mes sœurs **Rahma** et **Noha**, mes amies **Maria** et **Romaila** et tous les camarades, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.*

Bendaoudia Amina

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation et qui ont marqué mon parcours académique.

*Tout d'abord, un grand merci à mes **parents** pour leur amour, leur soutien constant et leur confiance en moi tout au long de mes études. Leur présence et leurs encouragements m'ont permis de surmonter les moments difficiles.*

*Je remercie également Mme **Henini Ghania** et M. **Laidani Ykhlef**, mes directeurs de PFE, pour leur disponibilité, leurs précieux conseils et leur accompagnement tout au long de ce projet. leur expertise et leur rigueur m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Enfin, je dédie ce travail à **ma famille** qui m'a inspiré et soutenu tout au long de mon parcours.*

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination et de modéliser la sorption d'un colorant cationique « Vert de méthyle (VM) » à partir de solution aqueuse par un composite préparé à partir d'un matériau naturel d'origine végétale *Optunia ficus indica*. Au premier temps nous nous sommes focalisés à préparer le composite puis étudier les différents paramètres influençant l'adsorption : concentration initiale du colorant, dose des adsorbants, temps d'adsorption, influence du pH initial du colorant, agents additifs et de la température,.

Nous avons constaté que les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir où la capacité maximale d'adsorption est de 59,043mg/g.

Le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption de VM par l'adsorbant ce qui peut s'expliquer par la formation d'une monocouche sur la surface extérieure de l'adsorbant.

Le calcul des paramètres thermodynamiques d'enthalpie, d'énergie libre de Gibbs et d'entropie (ΔH° , ΔG° , ΔS°) a montré que le processus d'adsorption était endothermique, non spontané, et a un caractère aléatoire à l'interface adsorbant-solution VM. Sur la base de nos résultats, on peut déduire que le composite est un adsorbant potentiel pour l'élimination de VM à faible coût, facilement accessible.

Mots clés : Vert de méthyle, Composite, *Optunia ficus indica*, Cinétique d'adsorption, Paramètres thermodynamiques,.

Abstract :

The aim of this study is to investigate and model the sorption of a cationic dye, Methyl Green (MG), from aqueous solutions using a composite prepared from a natural plant-based material. Initially, we focused on preparing the composite, then examined various parameters influencing adsorption: initial dye concentration, adsorbent dose, adsorption time, initial pH of the dye solution, additive agents, and temperature.

We found that the adsorption isotherms of the studied adsorbent/adsorbate systems are satisfactorily described by the Langmuir model, with a maximum adsorption capacity of 59.043 mg/g.

The pseudo-second-order model better describes the adsorption of MG by the adsorbent, which may be attributed to the formation of a monolayer on the external surface of the adsorbent.

The calculated thermodynamic parameters of enthalpy, Gibbs free energy, and entropy (ΔH° , ΔG° , ΔS°) showed that the adsorption process is endothermic, non-spontaneous, and random in nature at the adsorbent–MG solution interface. Based on our findings, the composite can be considered a potential low-cost and easily accessible adsorbent for the removal of MG.

Keywords : Methyl Green, Composite, Prickly pear cactus, Adsorption Kinetics, Thermodynamic Parameters.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة إزالة ومحاكاة امتزاز صبغة كاتيونية تُعرف بالأخضر الميثيلي انطلاقاً من محلول مائي باستخدام مركب من مادة طبيعية ذات أصل نباتي. في البداية، ركزنا على تحضير المركب، ثم قمنا بدراسة مختلف العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز: تركيز الصبغة الابتدائي، كمية الممتز، زمن الامتزاز، تأثير الرقم الهيدروجيني الابتدائي للصبغة، العوامل المضافة، ودرجة الحرارة.

وقد تبين أن منحنيات الامتزاز لأنظمة الممتز/الممتز المدروسة موصوفة بشكل جيد بواسطة نموذج لانغموير، حيث كانت القدرة القصوى على الامتزاز 59.043 ملغ/غ.

وقد وصف نموذج شبه الرتبة الثانية عملية امتزاز الصبغة بشكل أفضل، مما يُعزى إلى تكوين طبقة أحادية على السطح الخارجي للممتز.

أظهرت الحسابات الخاصة بالمعلمات الديناميكية الحرارية (ΔS° ، ΔG° ، ΔH°) أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$)، غير تلقائية ($\Delta G^\circ > 0$)، وتتميز بالعشوائية عند الواجهة بين المادة الممتزة ومحلول الصبغ. واستناداً إلى النتائج، يمكن اعتبار هذا المركب مادة ممتزة واعدة، منخفضة التكلفة، وسهلة التوفر لإزالة الأخضر الميثيلي من المياه.

الكلمات المفتاحية: الأخضر الميثيلي، مركب، الهنديّ التين الشوكي، حركية الامتزاز، المعلمات الديناميكية الحرارية.

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Différentes sources de pollution.....	06
Figure I.2 : Colorant azoïque structure.....	09
Figure I.3 : Molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de L'anthracène).....	09
Figure I.4 : Structure de colorant triphénylméthane.....	10
Figure I.5 : Structure de xanthéne.....	10
Figure I.6 : Structure de molécule phtalocyanine.....	10
Figure I.7 : Structure de Nitrosés.....	11
Figure I.8 : Représentation du Phénomène d'adsorption.....	14
Figure I.9 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.....	14
Figure I.10 : Types d'adsorption.....	15
Figure I.11 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (charbon actif) ...	16
Figure I.12 : Représentations graphique des isothermes non linéaires.....	18
Figure I.13 : Classification des isothermes d'adsorption.....	20
Figure I.14 : types des renforts.....	22
Figure I.15 : Classification des procédés de mise en œuvre des matériaux composites	23

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : Colorant du vert de méthyle.....	26
Figure II.2 : Morphologie de la Figue de Barbarie (Opuntia ficus indica).....	28
Figure II.3 : Localisation de la plante d'opuntia ficus indica utilisées dans cette étude....	29
Figure II.4 : Représentation des fibres des vieilles raquettes.....	29
Figure II.5 : Etapes de traitement des fibres.....	30
Figure II.6 : Fibres d'opuntia ficus indica sous forme poudre.....	30

Figure II.7 : Montage de l'expérience	31
Figure II.8 : Composites à base des fibres <i>Optunia ficus indica</i>	31
Figure II.9 : Spectrométrie UV visible	32
Figure II.10 : Longueur d'onde du maximum d'absorption	33
Figure II.11 : Dispositif expérimentale d'adsorption.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Courbe d'étalonnage (colorant Vert de Méthyle).....	36
Figure III.2 : Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au :(a) matériau brut (O.F.I), (b) matériau composite seul et (c) le matériau composite après l'adsorption du colorant VM.....	37
Figure III.3 : Détermination du pH_{pcz} du composite.....	39
Figure III.4a : Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption VM sur le composite (OFI), $T=298\text{ K}$ et $V=50\text{ mL}$	40
Figure III.4b : Rendement en fonction de la dosed'adsorbants sur l'adsorption VM sur le composite (OFI), $T=298\text{ K}$ et $V=50\text{ mL}$	40
Figure III.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants : VM sur le composite $C_0=60\text{ mg/g}$, $T=298\text{ K}$, $m=0.25\text{ g}$ et $V=250\text{ mL}$	41
Figure III.6 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant VM sur le composite : $T=298\text{ K}$, $m=0,25\text{ g}$ et $V=40\text{ ml}$	42
Figure III.7 : Effet de la concentration sur l'adsorption du VM sur le composite : $T=303\text{ K}$, $m=0.25\text{ g}$ et $V=250\text{ mL}$	43
Figure III.8 : Effet de la force ionique de la solution sur la capacité de l'adsorption du colorant VM sur adsorbants.....	45
Figure III.9 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption VM sur le composite : $m=0,25\text{ g}$ et $V=250\text{ mL}$	45
Figure III.10 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour le système Vert Méthyle/ Composite : $m=0.25\text{ g}$, $V=250\text{ ml}$ et $C_0=60\text{ mg/L}$	46
Figure III.11 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le système Composite /	

Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.....	47
Figure III.12 : Linéarisation de l'isotherme Temkin pour le système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.....	47
Figure III.13 : Linéarisation de l'isotherme Dubinin– Radushkevich pour le système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.....	48
Figure III.14 : Application du modèle pseudo - premier - ordre pour l'adsorption du système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ mL et $T=303$ K.....	50
Figure III.15 : Application du modèle pseudo - second - ordre pour l'adsorption du système Composite/Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ mL et $T=303$ K.....	50
Figure III.6 : Application du modèle simplifié diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Composite/Vert Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ ml et $T=303$ K.....	51
Figure III.17 : Application de la relation de Vant Hoff pour la détermination d'enthalpie d'adsorption pour le système Composite/Vert Méthyle	52

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs Industriels	04
Tableau I.2 : Procédés de traitement des eaux industrielles polluées	08
Tableau I.3 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	11
Tableau I.4 : Procédés d'élimination des colorants	13
Tableau I.5 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
Tableau I.6 : Equations des différentes modèles d'adsorption	18
Tableau I.7 : Equations des différentes isothermes	19

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.1 : Produits utilisés dans le présent travail	25
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du vert de méthyle	25
Tableau II.3 : Composition de la figue de barbarie	27
Tableau II.4 : Composition chimique de la raquette de la figue de barbarie	27

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Bande d'absorption du rayonnement Infra-Rouge sur le composite avant et après l'adsorption du colorant VM	37
Tableau III.2 : Paramètres des différents modèles d'adsorption pour les systèmes Composite / Vert Méthyle	48
Tableau III.3 : Résultats du modèle cinétique d'adsorption pour colorant (VM)	51
Tableau III.4 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption des colorants (VM) par le matériau composite	52

Liste des abréviations et monocultures

C_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption en (mg/g).

q_t : Quantité de substance adsorbée au temps t (mg/g).

m: Masse de l'adsorbant (g);

V: Volume de l'échantillon (L).

R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

T : Température(K).

n : Second coefficient de l'équation de Freundlich.

B_t : Constante de Temkin ($J \cdot mol^{-1}$).

E : Potentiel d'adsorption de Polanyi ($J \cdot mol^{-1}$).

K_f : Constante cinétique de Freundlich $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$.

K_L : Constante cinétique de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

K_T : Constante d'équilibre de Temkin ($L \cdot mg^{-1}$).

K_{DR} : Constante de Dubinin-Radushkevich (mol^2/J^2 ou g^2/kJ^2).

k₁ : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($g/mg \cdot min^{0.5}$).

K_i : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot min$).

X_i : Epaisseur de la couche limite.

THF : Tétra-hydro-furane.

PE : Polyéthylène.

DRX : Diffraction des Rayons X.

IRFT : Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier.

UV : Ultra-violet.

R% : Rendement d'élimination du polluant.

VM : Colorant Vert de Méthyle.

Abs : Absorbance.

λ_{max} (**nm**) : Longueur d'onde d'adsorption maximale.

C₀ : Concentration initial du soluté (mg/l).

O.F.I : Optinia Ficus Indica.

SBSNa : Styène-Butadiène Sulfonate de sodium.

A decorative border resembling a scroll or ribbon, with a grey shaded area on the left side and a grey shaded area at the top right corner.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis toujours et quel que soit le degré de développement de la société, l'eau a été la clé de tous les processus socio-économiques. Cependant, l'augmentation des activités agro-industrielles a engendré une menace grandissante sur la réserve planétaire en eau douce. En effet, les activités en question, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui adhèrent le cycle de l'eau, mettant en péril notre fragile équilibre naturel.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Aujourd'hui, la nécessité de protéger l'environnement et d'économiser l'énergie est devenue très nécessaire [1]. Il apparaît nécessaire de réduire ces produits chimiques et nos quantités de déchets, d'améliorer les procédés de recyclage, ou encore de limiter notre dépendance aux matériaux d'origine fossile. De ce fait, de nombreuses normes environnementales ont vu le jour ces dernières années afin d'assurer la pérennité de notre planète. Des changements qui ne sont pas sans impacter notre quotidien et celui des industries.

Afin de répondre au mieux à ces préoccupations environnementales, le secteur des matériaux composites s'est tourné vers une nouvelle gamme de produits plus respectueux de l'environnement, les matériaux bio-composites. Ces matériaux possèdent l'avantage d'intégrer tout ou partie d'éléments biosourcés et sont de ce fait recyclables et biodégradables [2], le renfort des biocomposites est généralement fait de fibres naturelles.

Actuellement, les fibres naturelles en tant que biocharges gagnent beaucoup en attractivité à cause de ses avantages considérables tels que le faible coût, la faible densité, la disponibilité, non cancérigènes et dégradables par rapport aux synthétiques.

L'Algérie possède les capacités qui la qualifient pour être un pays leader dans l'utilisation de nombreux types de produits agricoles tels que la canne de blé, l'alfa et les fibres de palmier dattier qui peut être utilisé dans les produits composites biodégradables. La large disponibilité de la charge végétale (*Opuntia ficus indica*) dans notre région Chlef, nous a fait l'objet à exploiter les fibres issues d'*Opuntia ficus indica* dans l'élaboration d'un composite et après exploiter sa capacité d'adsorption du colorant textile dans des solutions aqueuses au niveau du laboratoire en basant sur quelques paramètres.

La mémoire se structure en trois chapitres.

Dans la première chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption. Puis en présente une description sur les matériaux composites.

Ensuite nous détaillerons le matériel et les méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans ce travail, ceci fera l'objet du deuxième chapitre.

Le dernier chapitre présente les résultats relatifs à l'application du matériau composite préparé.

On termine notre travail par une conclusion générale et des perspectives, où sont donnés les résultats les plus importants ainsi que des perspectives de recherches qui peuvent servir pour de futurs travaux dans le domaine des biocomposites.

A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area on the left side and a grey shaded area at the top right corner.

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

La pollution due aux effluents liquides et aux produits chimiques, notamment les colorants, constitue une menace croissante pour l'environnement et la santé publique. Avec l'essor démographique et industriel, les rejets issus des activités humaines affectent gravement les ressources en eau, essentielles à la vie.

Les colorants, omniprésents dans les industries textile, alimentaire, cosmétique et plastique, sont des substances potentiellement toxiques. Mal traités, ils polluent les milieux aquatiques et perturbent les écosystèmes. Certains, surtout ceux de synthèse, présentent aussi des risques pour la santé humaine.

Ce chapitre présente une revue des sources de pollution, des dangers associés aux colorants, et des techniques actuelles de traitement des effluents, en vue d'identifier des solutions durables pour limiter leur impact.

I.2. Effluents liquides**I.2.1. Généralité sur la pollution de l'eau****I.2.1.1. Définition**

La pollution résulte de l'introduction dans un milieu de substances conduisant à son altération. En ce qui nous concerne, les milieux considérés seront les milieux aquatiques : cours d'eau, lacs, mers, nappes souterraine. La notion d'altération du milieu est fondamentale. En effet, un rejet ne sera par définition polluant que s'il amène une altération, c'est-à-dire une dégradation. Ainsi, deux rejets de caractéristiques identiques pourront être plus ou moins polluants suivant le milieu récepteur. De plus, la notion d'altération dépend de l'usage que l'on attribue au milieu. Le problème se posera dès qu'un rejet aura un effet sur la qualité de l'eau et le milieu récepteur ; si cet effet a des conséquences jugées négatives, il s'agira d'une pollution [3].

I.2.1.2. Type de pollution**A. Pollution physique**

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert [4].
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des

conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants [4].

- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [5].

B. Pollution chimique

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc... [4].

- **Pollution microbiologique**

La pollution microbiologique résulte de diverses sources, telles que les rejets provenant des établissements hospitaliers, les pratiques agricoles et les eaux usées domestiques ou industrielles. Ces rejets entraînent une contamination de l'eau par des microorganismes pathogènes, notamment des bactéries, des virus et des parasites. Ces agents biologiques peuvent poser de graves risques pour la santé publique en provoquant des maladies infectieuses, ainsi que pour l'environnement, en perturbant les écosystèmes aquatiques et terrestres.

I.2.2. Polluants et origine de pollution

Un polluant est toute substance étrangère introduite dans un milieu naturel, altérant ainsi son équilibre et ses fonctions. Ces substances peuvent être d'origine naturelle (éruptions volcaniques, poussières désertiques) ou, plus fréquemment, Ce tableaux I.1 montre la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique [6] :

Tableau I.1 : Exemples de problèmes posés par les effluents rejetés par différents secteurs Industriels [6].

Secteur Industriel	Caractéristiques des rejets
Laiteries	Forte concentration en matières organiques solubles
Produits phytosanitaire	Effluents acides, riches en molécules organiques
Caoutchouc	Teneur importante en chlorures
Chimie	Eaux acides, molécules phénoliques, forte teneur en matières organiques
Papeteries	Pollution organique importante, matières en suspension et colloïdales, pH alcalin, effluents colorés
Textile	Eaux alcalines ou acides, colorants

Industrie du cuir	Dérivés chromés, eaux colorées
-------------------	--------------------------------

La pollution est un phénomène complexe qui découle de multiples sources, qu'elles soient d'origine humaine ou naturelle. Les principales sources anthropiques incluent l'industrie, où les usines émettent des polluants tels que des particules fines, Voici les différentes sources de pollution :

I.2.2.1 Activités domestiques

Les déchets liquides et solides issus des activités domestiques constituent une grande source de pollution des eaux de surface. Ces eaux usées domestiques sont caractérisées par des matières organiques et des produits chimiques [7].

I.2.2.2 Pollution due aux activités agricoles

La pollution agricole est due surtout à l'utilisation intensive et abusive des engrais (chimiques et organiques) et des pesticides [7].

I.2.2.3 Pollution due aux activités industrielles :

Les industries exercent des activités susceptibles d'engendrer une dégradation de la qualité des écosystèmes. Cette pollution industrielle est générée par les effluents industriels et les divers produits toxiques utilisés. Les effluents, avec ou sans traitement, sont déversés dans la mer, dans les rivières ou sur les sols. Ces effluents polluent l'eau de surface par le transfert des polluants, tels que les métaux lourds et colorants [7].

I.2.2.5. Industrie textile

Il contribue de manière significative à la dégradation de l'environnement, à la fois par la consommation massive de ressources naturelles .L'industrie textile, surtout la production de fibres synthétiques comme le polyester, contribue considérablement aux émissions de gaz à effet de serre. La fabrication de ces fibres est souvent énergivore et émet des quantités importantes de CO₂.



Figure I.1 : Différentes sources de pollution [8].

I.2.3. Procédés de traitement des eaux industrielles polluées

Le choix des techniques de traitement dépend de la nature et de la concentration des polluants présents dans les eaux usées. On distingue généralement les traitements suivants :

I.2.3.1. Traitement physique

Est Composé d'une série d'opérations. Il a pour objectif de séparer les matières les plus grossières et les éléments susceptibles de gêner les étapes ultérieures de traitement, puisque il permet : Élimine tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la suite Il comprend les opérations suivantes :

- De dégrillage
- Déshuilage
- De dessablage [9].

I.2.3.2. Traitements physico-chimiques

Cette Opération est la phase intermédiaire entre le pré-déshuilage et l'épuration biologique. Il est possible d'ajouter dans l'eau des agents coagulants et floculants. Elle a à traiter des effluents contenant encore :

- Des matières colloïdales ou en suspension.
- Des métaux dissous ou en suspension.
- Eventuellement des sulfures [9].

I.2.3.3. Traitement biologique

Il constitue le mode classique d'opération de la pollution organique des eaux résiduaires industrielles. Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores bactériennes de se développer et d'assurer la dégradation des matières organiques polluantes, qui sont ainsi éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries aérobies ou anaérobies.

Le recours à l'épuration biologique dépend évidemment étroitement de la biodégradabilité des rejets industriels. Les procédés les plus couramment mis en œuvre pour la dépollution des rejets industriels sont du type aérobie présence d'air ou d'oxygène, car la cinétique du processus s'avère beaucoup plus rapide et les rendements d'épuration plus élevés qu'avec les traitements biologiques anaérobies. Dans les traitements biologiques aérobies, on distingue :

- Les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne libre en suspension dans l'eau à traiter épuration par boues activées, lagunage naturel et aéré.

- les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne fixée sur un support (épuration par lits bactériens, par biodisques ou par biofiltration) [9].

I.2.3.4. Traitements tertiaires ou de finition

Dans le vocabulaire courant de l'épuration, ce terme désigne un ou des traitements complémentaires permettant d'obtenir une qualité d'effluent supérieure à celle obtenue par les procédés physicochimique et biologiques classiques. Il s'agit d'affiner l'eau en poussant l'épuration le plus loin possible avec la possibilité de viser deux objectifs différents :

- ✓ Amélioration des performances des paramètres classiques, à savoir les matières en suspension totale (MEST) par filtration sur sable moyennant la mise en œuvre de procédés biologiques de finition par lagunage et biofiltration ou d'un traitement d'adsorption sur charbon actif (percolation sur des colonnes de charbon en grains.

- ✓ L'action spécifique sur des paramètres qui ne sont que peu ou pas touchés par les traitements classiques [9].

I.2.3.5. Traitement des boues

On regroupe sous le vocable boues industrielles un ensemble de déchets liquides, pâteux ou solides sortant du site de production. La boue est liée, d'une part, aux volumes croissants et, d'autre part, aux problèmes d'élimination de plus en plus aigus suite à l'évolution des législations. On distingue, selon l'origine, deux types de boues :
Les boues de procédé, déchets généralement pâteux issus de la chaîne de fabrication, non rejetées avec les eaux industrielles compte tenu de leurs propriétés (concentration élevée, toxicité pour le traitement [9].

On peut résumer les procédés de traitement des eaux industrielles polluées dans le tableau suivant :

Tableaux I.2 : Procédés de traitement des eaux industrielles polluées.

Procédés de traitement des eaux industrielles polluées	
Traitement primaire	physique et physico-chimique
Traitement secondaire ou épuration	chimique et biologique
Traitement tertiaire	traitement de finition
Traitement de boues formées	Décharges contrôlées, valorisation ou incinération

I.3. Colorants synthétiques

I.3.1. Généralité

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [10].

3 types de colorants sont utilisés aujourd'hui par les professionnels :

- Les colorants artificiels ou synthétiques.
- Les colorants naturels.
- Les coloring Food.

I.3.2. Définition

Les colorants synthétiques sont des composés chimiques créés artificiellement pour colorer diverses substances. Ces colorants sont largement utilisés dans des industries telles que la textile, l'alimentaire, la cosmétique, et la plasturgie, pour apporter des couleurs vives et durables aux produits.

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées contiennent des composés qui contribuent hautement à leur intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, ceux qui confèrent aux colorants, une structure assez complexe. Ces chromophores possèdent souvent des aux chromes tels que : OH, NH₂ et les halogènes. Ils contribuent ainsi à l'augmentation de l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [11].

I.3.3. Classification des colorants

I.3.3.1. Selon leur structure chimique

A. Colorants azoïque : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [12].

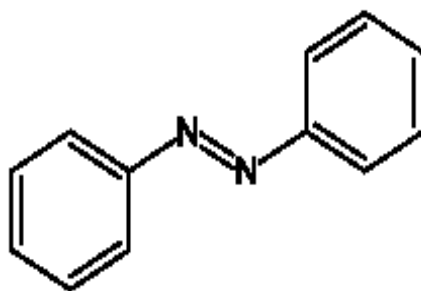


Figure I.2 : Colorant azoïque structure.

B. Colorants anthraquinoniques : Dérivés de l'antraquinone, ils sont très stables à la lumière et à la chaleur, ce qui les rend adaptés pour la teinture des fibres synthétiques.

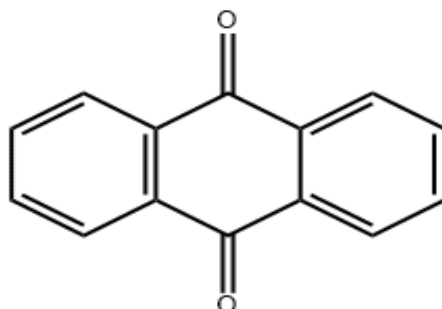


Figure I.3 : Molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de L'anthracène).

C. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des Triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation Central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [12].

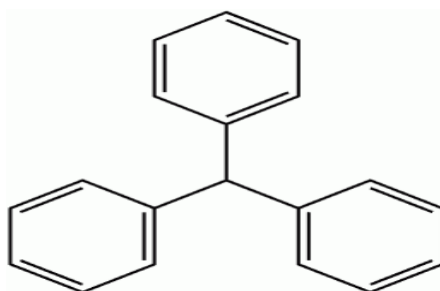


Figure I.4 : Structure de colorant triphénylméthane.

D. Colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peut utiliser en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [12].

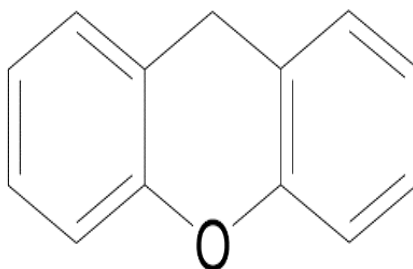


Figure I.5 : Structure de xanthéne.

E. Colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocyanines possèdent des structures complexes, caractérisées par des atomes métalliques centraux. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène avec des halogénures métalliques, telles que celles du cuivre, du nickel, du cobalt ou du platine. Le colorant le plus utilisé et le plus stable dans ce groupe est la phtalocyanine de cuivre. Ces colorants concernent principalement des applications dans la fabrication d'encres.

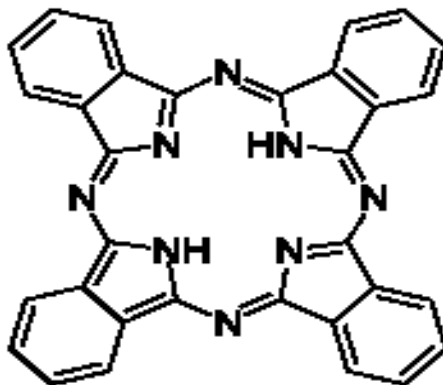


Figure I.6 : Structure de molécule phtalocyanine.

F. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés caractérisent par une structure simple, qui possède d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro- donneur. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel [13].

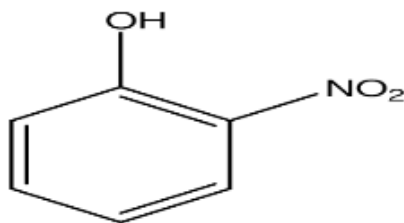


Figure I.7 : Structure de Nitrosés.

I.3.3.2. Classification chimique selon la nature du groupement chromophore

A. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes, Dans le tableau I-3 on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [14].

Tableau I.3 : Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [15].

Classe de colorant	Description
acides Basiques	Composés anioniques, Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.3.4. Dangers des colorants synthétiques

Les colorants synthétiques peuvent présenter certains risques pour la santé et l'environnement, bien que leur dangerosité varie considérablement selon leur nature et leur utilisation.

I.3.4.1. Risques pour la Santé

A. Allergies et irritations : Certains colorants peuvent provoquer des réactions allergiques, des irritations cutanées, des problèmes respiratoires ou des troubles digestifs [16].

B. Cancérogénicité : Des études ont établi un lien entre certains colorants et le développement de cancers, notamment chez les travailleurs exposés de manière chronique.

C. Effets neurotoxiques : Quelques colorants ont été associés à des troubles neurologiques, bien que les mécanismes précis ne soient pas toujours bien compris.

D. Hyperactivité et troubles du comportement chez l'enfant : Certaines études suggèrent un lien possible entre la consommation de certains colorants alimentaires et des troubles du comportement chez les enfants, mais les résultats restent controversés.

I.3.4.2. Risques pour l'environnement

A. Pollution de l'eau : Les colorants industriels peuvent polluer les cours d'eau et les sols, affectant ainsi la faune et la flore aquatiques.

B. Bioaccumulation : Certains colorants peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, entraînant des effets néfastes sur les chaînes alimentaires.

C. Persistance : De nombreux colorants sont persistants dans l'environnement et mettent du temps à se dégrader.

I.3.5. Procédés d'élimination des colorants

Les procédés d'élimination des colorants sont des techniques utilisées pour traiter les eaux usées contenant des colorants issus de l'industrie textile, alimentaire ou chimique.

Ces procédés peuvent être physiques, chimiques ou biologiques, et sont choisis en fonction des caractéristiques des colorants et des contraintes économiques et environnementales.

Dans ce tableau On distingue les principaux quatre catégories de procédés d'élimination des colorants.

Tableau I.4 : Procédés d'élimination des colorants.

Procédés d'élimination des colorants	
Physiques et physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> - La coagulation-précipitation (Ajout de produits chimiques contient des cations trivalents (Fe^{3+} ou Al^{3+}) pour former des agrégats (flocons qui emprisonnent les colorants, puis sont séparés par décantation ou filtration). - Adsorption (Utilisation de matériaux adsorbants (charbon actif, argile, etc.) pour piéger les molécules de colorants). - Les techniques membranaires (Séparation des colorants par des membranes

	semi-perméables (nanofiltration, osmose inverse).
Chimique	- Les procédés d'oxydation classique. - Résine échangeuse d'ions (Elle capte un ion de charge positive ou négative dans une solution et échange cet ion contre un autre de même charge).
Biologique	- Traitement aérobie et traitement anaérobie (Utilisation de micro-organismes pour dégrader les molécules de colorants).
Les procédés d'oxydation avancée (POA)	- Utilisent des oxydants en présence de la lumière (photocatalyse). <ul style="list-style-type: none"> • O_3. • O_3 / UV. • O_3 / H_2O_2. • UV / H_2O_2. • $UV / O_3 / H_2O_2$.

I.4. Phénomène d'adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz, de liquide de solides dissous appelées adsorbats, se fixent les molécules dans les pores, telles que les colorants à la surface d'un matériau, appelé adsorbant (les matériaux les plus couramment utilisés pour l'adsorption des colorants sont le charbon actif, les argiles et les résines échangeuse d'ions).

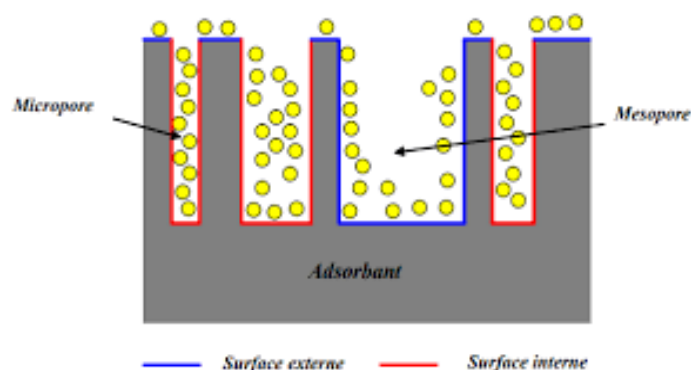


Figure I.8 : Représentation du Phénomène d'adsorption [8].

I.4.2. Principe de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat). Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique et réversible. Dans ces cas, on parle de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible, qui établit des

liaisons chimiques fortes, de type covalent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces phénomènes peuvent être observés pour des systèmes gaz/solide et liquide/solide [17].

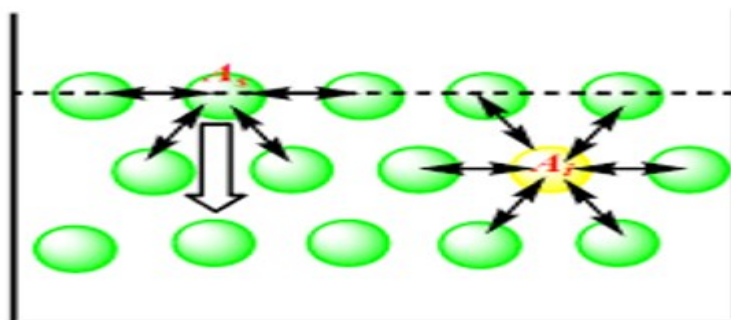


Figure I.9 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur [18].

I.4.2.1. Adsorption physique

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [19].

I.4.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, par contre, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [19].

Tableau I.5 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise enjeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

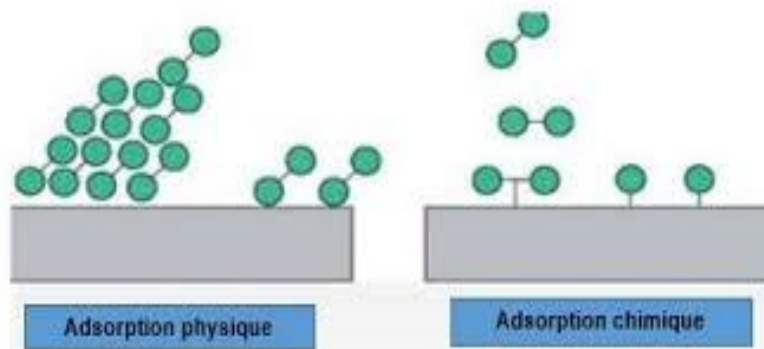


Figure I.10 : Types d'adsorption.

I.4.3. Mécanisme d'adsorption

Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes [13] :

- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

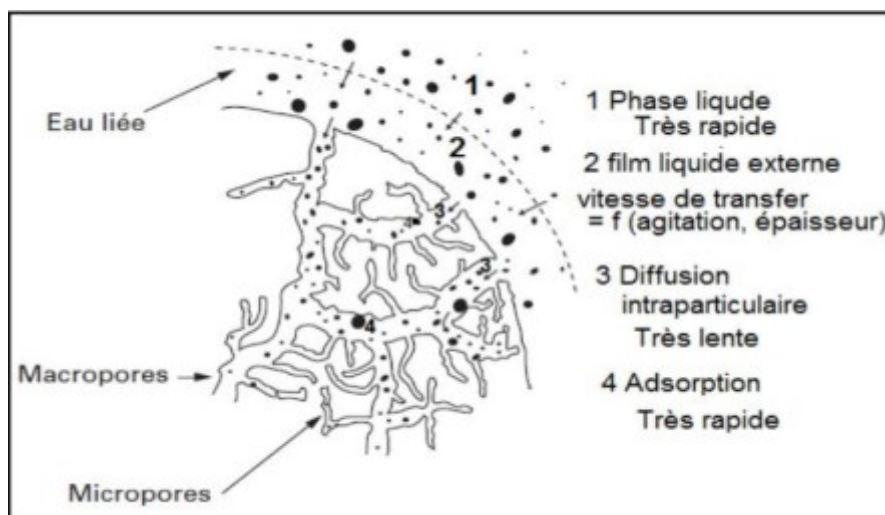


Figure I.11 : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (charbon actif) [13].

I.4.4. Paramètres influents l'adsorption

L'adsorption est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres. Voici les principaux facteurs qui influencent l'adsorption :

a/- Température : En général, l'adsorption physique (physisorption) diminue avec l'augmentation de la température, car les forces de Van der Waals deviennent moins efficaces à des températures élevées. En revanche, l'adsorption chimique (chimisorption) peut augmenter avec la température, jusqu'à un certain point, car elle est souvent liée à des réactions chimiques qui nécessitent de l'énergie.

b/- Surface spécifique : La surface spécifique (surface totale disponible pour l'adsorption) de l'adsorbant est un facteur déterminant. Plus la surface est grande (par exemple, dans le cas de matériaux comme le charbon actif ou les oxydes métalliques), plus il y a de sites disponibles pour l'adsorption, ce qui augmente la capacité de l'adsorbant à capter l'adsorbant.

c/-Nature de l'adsorbât : La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- Présenter une surface spécifique assez importante.
- Avoir une grande capacité d'adsorption.
- Être disponible et bon marché.
- Avoir une possibilité de régénération [20].

d/-Polarité : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [21].

e/-pH : L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [21].

f/-Solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption [22].

I.4.5. Modélisation de l'adsorption

I.4.5.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet [23].

I.4.5.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir se base sur les hypothèses suivantes pour décrire son isotherme :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface [23].

I.4.5.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface L'isotherme de Temkin [24].

I.4.5.4. Modèle de Dubinin-Raduchkovich

Ce modèle de l'isotherme Dubinin-Radushkevich est un modèle empirique d'adsorption qui est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogènes [25].

Cette isotherme est uniquement adaptée pour une plage intermédiaire de concentrations d'adsorbats, car elle présente un comportement asymptotique irréaliste et ne prédit pas la loi de Henry à basse pression [26].

Tableau I.6 : Equations des différents modèles d'adsorption

Modèles	Equation non-linéaire	Equation linéaire
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(k_F) + \frac{1}{n_F} \text{Log}(C_e)$
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B_T} \text{Ln}(K_T \cdot C_e)$	$q_e = \frac{RT}{B_t} (\ln(K_t) + \ln(C_e))$
Dubinin-Raduchkovich	$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\text{Ln } q_e = \text{Ln } q_{mD-R} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \text{Ln}\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2$

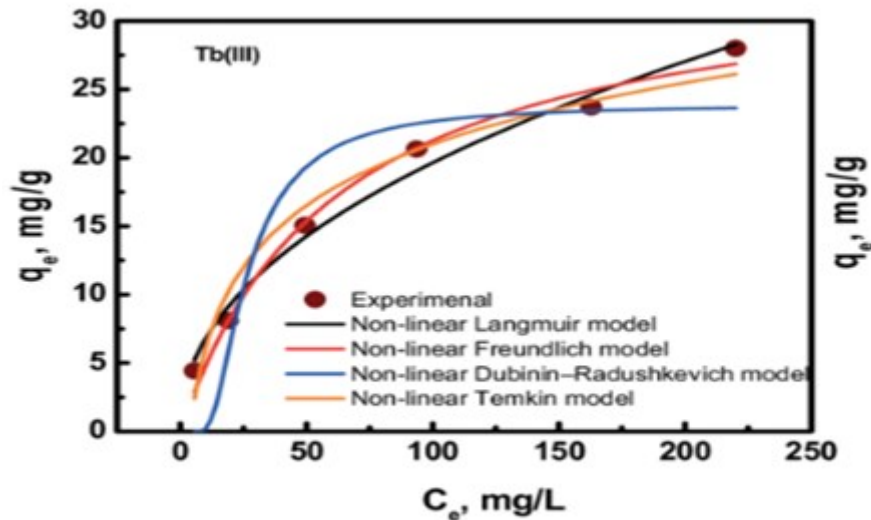


Figure I.12 : Représentations graphique des isothermes non linéaires [27].

I.4.6.4. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.13 présente cette classification [28].

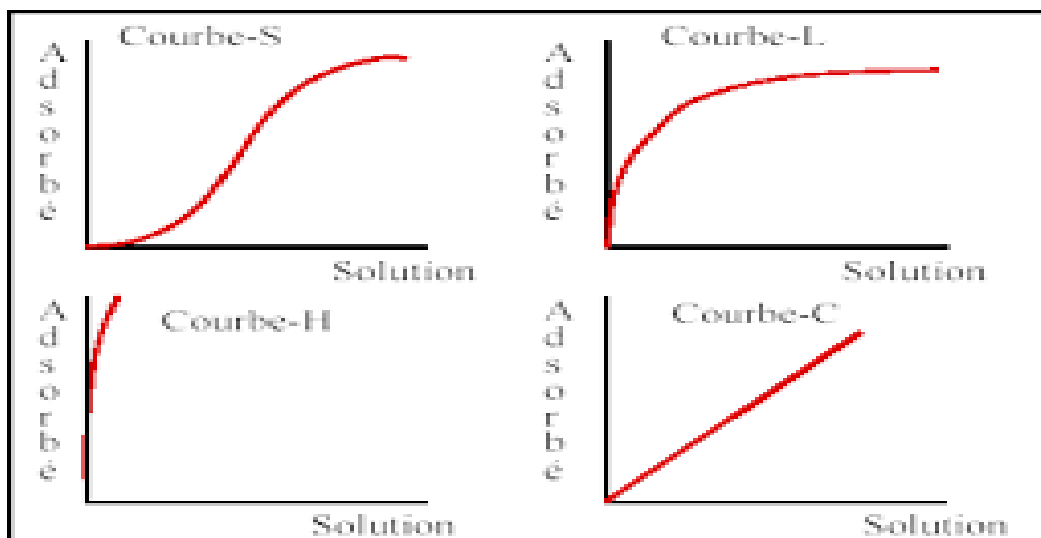


Figure I.13 : Classification des isothermes d'adsorption.

➤ Type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [29].

➤ **Type L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche [29].

➤ **Type H**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [29].

➤ **Type C**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage [29].

I.4.6. Cinétique d'adsorption

I.4.6.1. Modèle du cinétique pseudo-premier ordre (modèle lagergren)

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et la quantité adsorbée à un temps donné.
- L'adsorption se produit sur une surface homogène avec un nombre limité de sites actifs.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [30].

I.4.6.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Le modèle de pseudo-second ordre repose sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré du nombre de sites actifs non occupés.
- L'adsorption se produit sur une surface homogène avec un nombre limité de sites actifs.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [30].

I.4.6.3. Modèle de la diffusion intra- particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique

d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale [31].

Tableau I.7 : Equations des différentes isothermes.

Modèles	Equation non-linéaire	Equation linéaire
Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303}t$
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2}t$
Diffusion intra- particulaire	$q_t = K_i * t^{0.5} + X_i$	$q_t = K_i * \sqrt{t} + X_i$

I.5. Matériaux composites

I.5.1. Définition

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues. Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La matrice assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la structure. Nous étudions plus particulièrement les matériaux composites à renfort fibre longue continue utilisés dans l'industrie nautique, automobile, aéronautique et spatiale. Les pièces structurelles sont réalisées par empilement de nappes en optimisant les directions des renforts en fonction des charges qu'elles doivent subir. La nature de la résine ou du renfort est choisie en fonction de l'application finale visée [32].

Les deux constituants majeurs dans les matériaux composites sont :

I.5.1.1. Matrice

La matrice lie les fibres du renfort fibreux entre elle, répartit les efforts, donne la forme voulue et apporte la tenue chimique de la structure (dont le squelette est le renfort). La matrice doit présenter une bonne compatibilité (adhésion) avec le renfort. Elle peut être une résine thermoplastique (TP), thermodurcissable (TD) ou une résine organique [33].

A. Matrices thermoplastiques

Ce sont des matériaux où les différentes molécules ont une structure linéaire, ces molécules s'associent par des forces de Van der Waals, des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons hydrogènes. Le thermoplastique se ramollit avec l'application de la chaleur et de la pression pendant que l'interaction faible entre les molécules peut être temporairement

décomposée. Quand le matériau est alors refroidi, les molécules reconstituent la liaison secondaire entre elles et il se solidifie [34].

B. Résines thermodurcissables

Ce sont des polymères à structure tridimensionnelle, qui, après un traitement thermique ou physico-chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois [33].

C. Résines organiques

Les résines époxydes d'origine organique qui constituent la matrice dans les biocomposites sont issues généralement des huiles végétales. Ces huiles qui constituent la base de la matrice sont rarement utilisées telles quelles. Elles sont en général modifiées par des réactions et des additions de produits organiques et/ou minéraux [35].

I.5.1.2. Renforts

Le rôle des renforts est de supporter la plupart des efforts mécaniques appliqués au composite, grâce à leurs propriétés mécaniques élevées telles que la résistance mécanique et le module d'élasticité. Les renforts fibreux peuvent être divisés en deux catégories en fonction de la géométrie de la fibre : les composites à fibres continues et les composites à fibres discontinues [36]35.

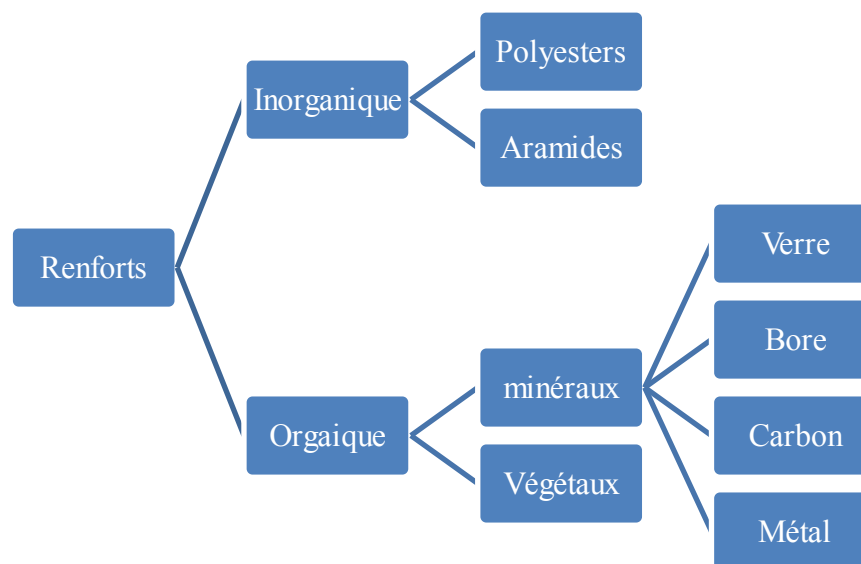


Figure I.14 : Types des renforts [36].

I.5.2. Types des matériaux composites

On distingue deux types de composites [37, 38] :

I.5.2.1. Grande diffusion : Les matériaux composites à grande diffusion offrent des avantages essentiels, qui sont : Optimisation des coûts par diminution des prix de revient, sa

composition de polyester avec des fibres de verre longues ou courtes (sous forme de mat ou tissu) et la simplicité du principe du matériau (moulage par contact, SMC et injection).

I.5.2.2. Hautes performances : Les matériaux composites à hautes performances sont utilisés dans le domaine d'aéronautique où le besoin d'une grande performance déduite des hautes valeurs ajoutées. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%. Ces composites sont élaborés par les procédures suivantes :

- drapage autoclave, enroulement filamentaire, RTM.
- beaucoup de procédés encore manuels.

I.5.3. Préparation des fibres naturelles

Les matériaux composites sont des matériaux hétérogènes issus de la combinaison de deux matériaux avec des propriétés différentes.

Les avantages à l'utilisation des matériaux composites dans les différents secteurs industriels découlent de la performance versus poids en comparaison avec les matériaux classiques (métaux...) [39].

Les procédés d'élaboration des matériaux composites à base des fibres naturelles sont généralement le moulage par compression, moulage par injection et moulage par infusion. Les propriétés mécaniques des matériaux composites varient en fonction du mode opératoire de chaque procédé d'élaboration [40, 41].

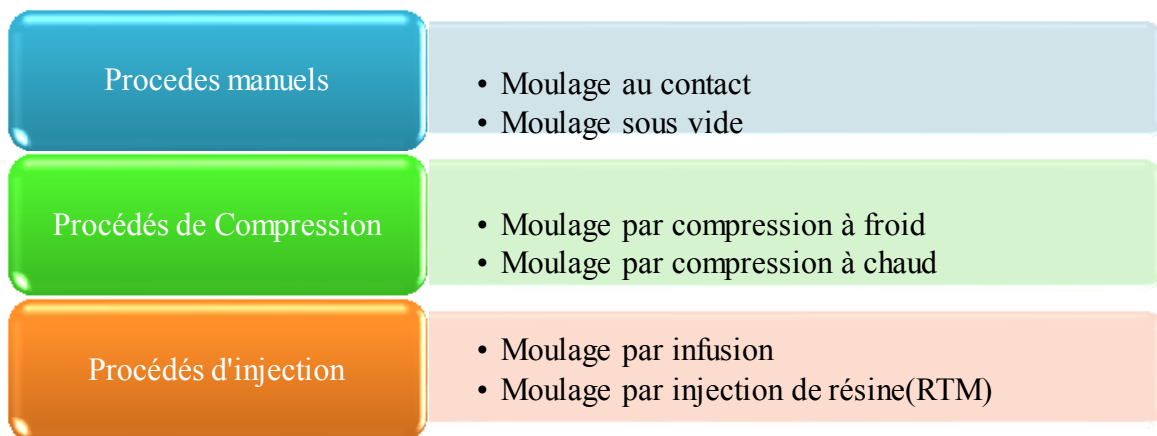


Figure I.15 : Classification des procédés de mise en œuvre des matériaux composites [41].

I.6. Conclusion

En conclusion de ce chapitre de recherche bibliographique, il apparaît que la pollution, notamment celle liée aux effluents liquides industriels, représente un défi environnemental majeur. Les colorants, souvent utilisés dans l'industrie textile et d'autres secteurs, sont des polluants notables, en raison de leur stabilité et de leur persistance dans les milieux

aquatiques. Les effluents contenant ces substances colorantes nécessitent des traitements spécifiques pour être efficacement éliminés et réduire leur impact écologique.

A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area on the left side and a grey shaded area at the top right corner.

CHAPITRE II :

Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce contexte, notre recherche s'intéresse au potentiel des fibres lignocellulosiques d'*Opuntia ficus indica* pour être utilisées comme matières premières dans le développement d'adsorbants modifiés et la production de matériaux composites. L'objectif est d'explorer la faisabilité de ces matériaux dans des procédés de traitement innovants pour les eaux usées issues de l'industrie textile, des protocoles, techniques et dispositifs expérimentaux sont mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- ♣ Une description rigoureuse du matériel et dispositifs.
- ♣ Une caractérisation des produits chimiques utilisés.
- ♣ Une description des méthodes et procédures d'opération.
- ♣ Un rappel des techniques analytiques utilisées.

II.2. Matériels et Produits chimiques utilisés**A. Verrerie et appareillage**

- Bêchers (50 ml, 250 ml).
- Eprouvettes.
- Burettes.
- Cristalliseur.
- Tubes à essais (15 tubes) +Support pour tubes à essai.
- Broyeur (Kika labortechnik).
- Pipette jaugée (2 ml, 10 ml).
- Fiole jaugée (1L, 500 ml, 250 ml, 50 ml).
- Agitateur magnétique (Velpscientifica) + Barreau.
- Thermomètre.
- Etuve (wisdo).
- Chauffe ballon
- pH-mètre (HANNA instruments).
- Tamis 0.08 mm.

B. Produits utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations, ils sont donnés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Produits utilisés dans le présent travail.

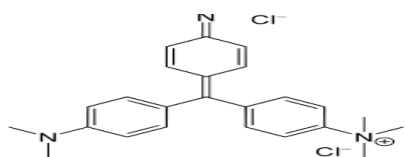
Produits utilisés	Formule chimique
Hydroxyde de Sodium	NaOH
Acide chlorhydrique	HCl
Polyéthylène	CH ₂ -CH ₂
Acide Acétique	C ₂ H ₄ O ₂
Tétra-hydro-furane	THF : C ₄ H ₈ O
Chlorure de Sodium	NaCl
Sulfate de Sodium	Na ₂ SO ₄
Carbonate de Sodium	Na ₂ CO ₃

II.3. Colorant textile

Le colorant utilisé dans ce travail est le vert de méthyle, c'est un colorant cationique de la famille des colorants basiques, utilisé principalement en histologie, en microbiologie et dans diverses applications de coloration.

Le vert de méthyle est un colorant cationique, ce qui signifie qu'il possède une charge positive. Il est constitué de groupes méthyle attachés à des cycles aromatiques et de groupes azotés, ce qui lui permet d'interagir avec des tissus biologiques ou des structures en solution. Il contient des groupes amines et des cycles benzéniques et imidazole qui sont responsables de ses propriétés de coloration.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du vert de méthyle.

Propriétés physico-chimiques du vert de méthyle	
Structure chimique de vert Méthyle.	
Formule chimique	C ₂₆ H ₃₃ Cl ₂ N ₃
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	458,5
pH	entre 3 et 8 en solution aqueuse
Solubilité dans l'eau	hautement soluble dans l'eau
Longueur d'onde maximale λ _{max}	638 nm
Aspect	Poudre cristalline verte

Origine	India
---------	-------



Figure II.1 : Colorant vert de méthyle.

II.4. Figue de barbarie (*Opuntia ficus indica*)

II.4.1. Définition

La figue de Barbarie appartenant plus précisément au genre *Opuntia*. Elle est cultivée dans les climats arides, comme dans les régions méditerranéennes et d'Amérique centrale, Les régions semi-arides du Mexique renferment la plus grande diversité de cactus dans le monde, Le genre *Opuntia* contient environ 300 espèces et beaucoup d'entre elles produisent des tiges et des fruits bien tendres et comestibles [42].

Il existe deux types distincts de figuiers de Barbarie, qui sont bien connus et largement répandus dans les pays du Maghreb, notamment en Algérie. Ces deux types se distinguent principalement par la présence ou l'absence d'épines.

- *Opuntia ficus-indica* (inermes, ou sans épines)
- *Opuntia mégalantha*.

II.4.2. Composition de la figue de barbarie

La figue de barbarie est un fruit succulent, peu acide et riche en sucres, ce qui le rend délicieux et doux, La composition moyenne de la figue de barbarie est résumée dans le tableau suivant [43].

Tableau II.3 : Composition de la figue de barbarie [43].

Paramètres	Valeur	Paramètres	Valeur
Pulpe (%)	43-57	Mg (mg/100g)	16.1-98.4
Graines (%)	2-10	Na (mg/100g)	0.6-1.1
Epluchure (%)	33-55	K (mg/100g)	90-217
pH	5.3-7.1	P (mg/100g)	15-32.8
Acidité (% ac.citrique)	0.05-0.18	Proline (mg/L)	1768.7
Eau (%)	84-90	Glutamine (mg/L)	574.6

Protéines (%)	0.2 3-1.6	Taurine (mg/L)	572.1
Lipides (%)	0.09-0.7	Serine (mg/L)	217.5
Fibres (%)	0.02-3.1	Alanine (mg/L)	96.6
Sucres totaux (%)	10-17	acide Glutamique (mg/L)	83.0
Vitamine C (mg/100g)	1-41	Méthionine (mg/L)	76.9
Ca (mg/100g)	12.8-59	Lysine (mg/L)	53.3

Dans notre étude, nous nous concentrons spécifiquement sur la raquette du figuier de Barbarie, également appelée *nopale*.

La raquette de figue de Barbarie (*Opuntia ficus-indica*) est 3 à 5 % de fibres en poids, les fibres présentes dans les raquettes sont principalement des fibres solubles et insolubles, ce qui en fait un aliment bénéfique pour la digestion et la gestion du cholestérol. En plus des fibres, les nopales sont également riches en antioxydants, vitamines (comme la vitamine C) et minéraux [44].

Tableau II.4 : Composition chimique de la raquette de la figue de barbarie [44]:

Eau	92 %
Glucides	4.3 %
Cellulose	1.2 %
Protéines	0.6 %
Matière grasse	0.15 %
Cendre	1.5 %

II.4.3. Description morphologie de la Figue de Barbarie (*Opuntia ficus indica*)

La figue de barbarie se caractérise par ses tiges succulentes, ovales et plates en forme de raquette, réunies en un arbre aux branches de différentes tailles, allant de 3 à 4 mètres de longueur. La raquette mesure 30 à 40 centimètres de long, et de couleur verte. Colorée et recouverte d'une cuticule cireuse (cuticule) qui limite et protège la transpiration de la plante tout en assurant la fonction de la chlorophylle à la place de la feuille. Leur surface est recouverte de cellules dans lesquelles naissent des branches caduques, fragiles et éphémères, sur les branches en formation, qui, surtout au début du printemps, portent des épines. En vieillissant, les branches inférieures finiront par se lignifier, formant le véritable tronc. Cela donne au cactus une abondance de fleurs et de fruits. Les fleurs apparaissent sur le dessus de

la raquette, mesurent 4 à 10 cm de large et se distinguent par différentes couleurs (jaune, orange, rouge) [45].

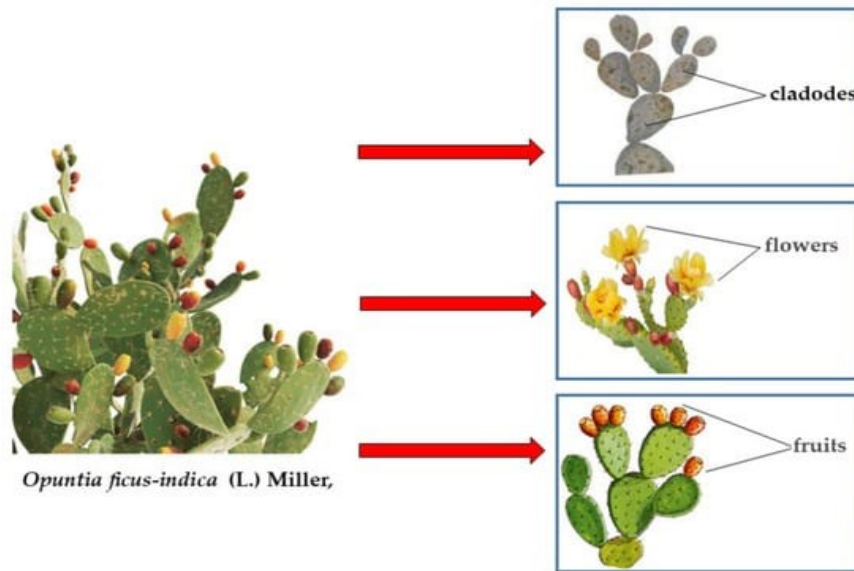


Figure II.2 : Morphologie de la Figue de Barbarie (*Opuntia ficus indica*) [46].

II.5. Elaboration de l'adsorbant

II.5.1. Traitement des fibres *Opuntia ficus indica*

Les raquettes d'*Opuntia ficus indica* ont été collectées de la zone Ouled Allal, de la région de BOUKADIR (CHLEF) comme indiqué sur la (Figure II-3).



Figure II.3 : Localisation de la plante d'*Opuntia ficus indica* utilisées dans cette étude.

Le traitement des fibres *Opuntia ficus indica* comporte cinq étapes physiques et chimiques qui sont : le concassage, le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage.

➤ Concassage

Le concassage est effectué à l'aide d'un marteau pour l'écraser afin de faciliter le retrait des fibres de l'ancienne raquette. La (Figure II-4) représente les fibres que nous

avons obtenues à partir de cette étape [13].

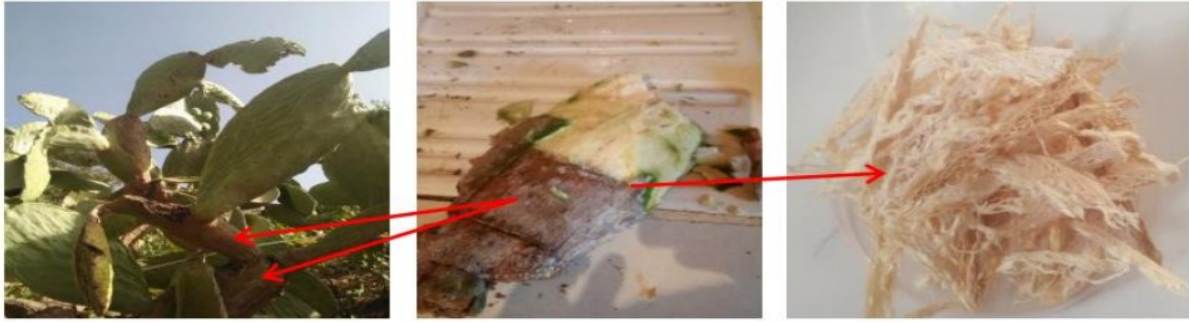


Figure II.4 : Représentation des fibres des vieilles raquettes.

➤ **Lavage**

Les traitements de lavage utilisant différents produits (eau distillée, NaOH) visent à éliminer les impuretés ou matières non cellulosiques : cires, pectines, graisses, colorants naturels, etc. Les propriétés des fibres traitées auront des valeurs de fidélité plus élevées. Ces traitements révèlent un maximum de sites sur la paroi de la fibre, augmentant ainsi la capacité d'adsorption de la fibre. Le processus de lavage passe par deux étapes, chacune suivie d'une étape de séchage [13] :

- 1- Effectuer plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée bouillie pendant 15 minutes. Ensuite, rincer à l'eau distillée et laisser sécher pendant 24 heures.
- 2- Laver avec une solution de soude NaOH à 12% (massique) pendant 15 minutes, en répétant l'opération plusieurs fois. Puis, rincer à l'eau distillée et laisser sécher pendant 24 heures.

La figure II-5 représente les étapes de traitement.



Lavage à l'eau distillée

Lavage à la soude (NaOH)

Figure II.5 : Etapes de traitement des fibres.

➤ **Broyage et tamisage**

Après le séchage, les fibres traitées broyées et tamisées à l'aide des tamis de différents diamètres 315, 200, 150 et 80 μm . le produit final est représenté par la figure suivante [13].



Figure II.6 : Fibres d'opuntia ficus indica sous forme poudre.

II.5.2. Préparation du composite

Nos composites ont été préparés sous forme de solutions. En utilisant le polyéthylène renforcé par des fibres de OFI (traitées et non traitées) à différentes proportions massiques (20 et 40 %) comme suit :

On dissout une quantité bien déterminée du PE 20g dans le solvant (THF) 90ml à température entre 50 et 55°C sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (dissolution de PE). Dans un ballon et sous agitation, on met une quantité déterminée aussi, de fibre de l'opuntia ficus indica 40g (figure II.7).

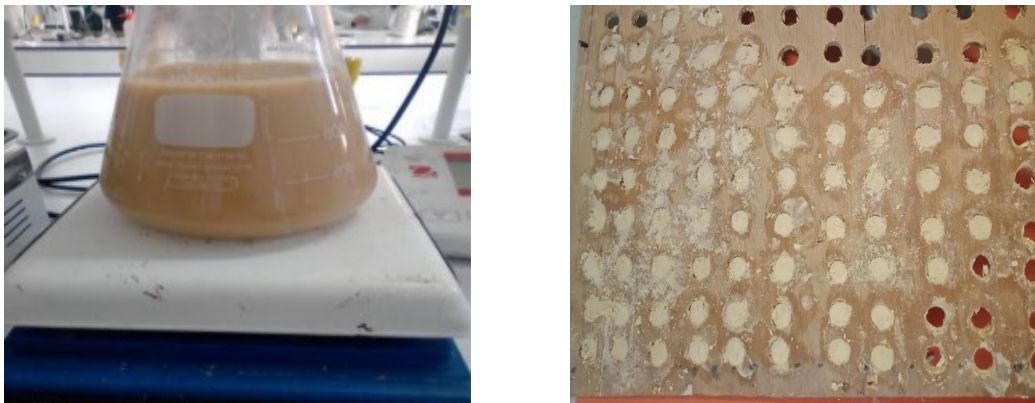


Figure II.7 : Montage de l'expérience.

En fin, cette solution est versée dans une mole et sera décollé une fois que le solvant est évaporé.



Figure II.8 : Composites à base des fibres *Optinia ficus indica*.

II.5.3. Caractérisation du composite

II.5.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRFT)

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

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting) [47].

II.5.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique [48].

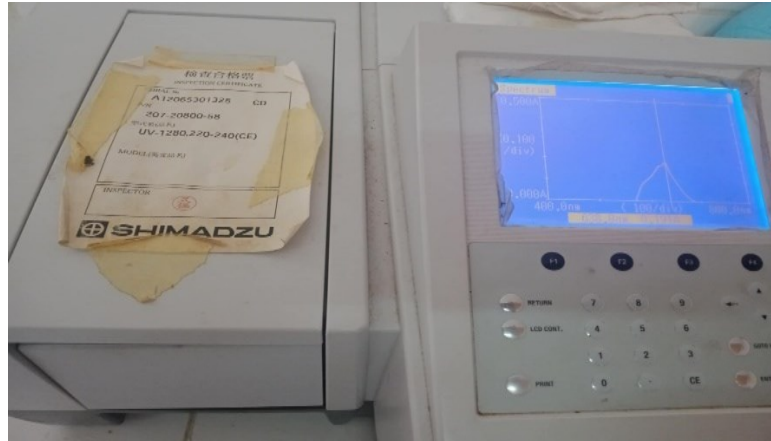


Figure II.9 : Spectrométrie UV visible.

II.6. Protocol expérimental d'adsorption

II.6.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les spectres d'absorption en UV-visible (Figure II-9) du vert de méthyle ont été obtenus par un balayage spectral, entre 633 et 677 nm, d'une solution mère de colorant à 1 g.L⁻¹. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du VM (638 nm).

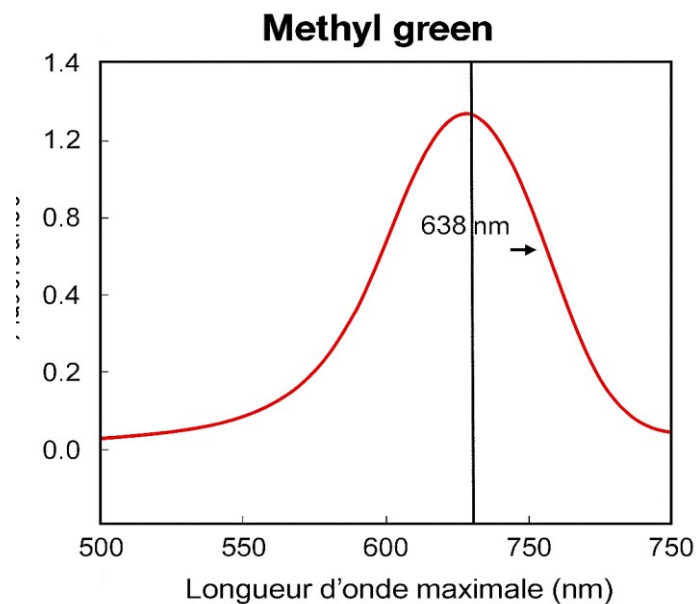


Figure II .10 : Longueur d'onde du maximum d'absorption.

II.6.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 633 et 677 nm, désignée par l'UV - visible.

La détermination de l'absorbance du VM et du est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en se basant sur la loi de Beer -Lambert : Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- A : Absorbance;
- ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore);
- l : Epaisseur de la cellule optique ;
- C: Concentration du soluté ;

Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU1601 [49].

II.7. Mode opératoire d'adsorption

Les expériences sont déroulées en mode "batch" (dans un bécher simple de 500mL), à température ambiante, à une vitesse d'agitation fixe et en adoptant la valeur de 1g/L (ou 0,1g/100mL) pour le rapport solide/liquide.

Le mode opératoire de l'adsorption suit les étapes suivantes :

- Préparation des solutions du colorant aux concentrations voulues (60, 40 et 20 g/ml) et on fixant la température pour les 3 concentrations.
- Introduction de la masse du matériau composite dans le milieu réactionnel.
- Démarrage de l'agitation et fixation de sa vitesse.
- Prélèvement des échantillons à l'aide d'une seringue 5ml.
- Filtration sur papier filtre à l'aide de dispositif permettant l'opération.
- Analyse du filtrat par spectrophotométrie.

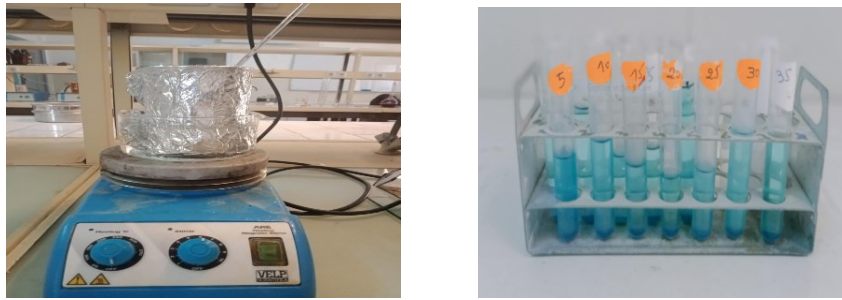


Figure II.11 : Dispositif expérimentale d'adsorption.

II.8. Conclusion

Nous avons étudié l'utilisation des fibres de la figue de Barbarie (*Opuntia ficus indica*) pour fabriquer des matériaux composites et les méthodes d'extraction de ces fibres (préparation et leurs utilisations). Ensuite, nous avons testé leur capacité à adsorber un colorant (Vert de méthyle) à l'aide d'un montage expérimental et d'une analyse par spectroscopie UV-Visible.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and horizontal lines at the top and bottom. The corners are rounded and feature grey scroll-like motifs.

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances du procédé d'adsorption utilisé pour le traitement de l'eau contenant du polluant organique.

Dans le but d'examiner et d'évaluer la capacité et l'affinité de notre matériau (composite à la base de OFI), envers le polluant vert de méthyle contenue dans l'eau, nous avons utilisé le composite préparé comme adsorbant pour l'enlèvement du colorant le vert de méthyle comme adsorbat, à partir des solutions aqueuses.

Nous présentons en premier lieu les résultats des travaux effectués dans ce domaine, tout d'abord les résultats obtenus sur l'adsorption du colorant VM par le composite préparé à base de OFI sous l'influence de certains paramètres tel que : temps de contact, la concentration initiale, la température, dose de l'adsorbant, effet d'agents additifs, pH initial du colorant et le pH point de charge zéro (pH_{pcz}). Ensuite nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation du colorant. Ainsi, une étude thermodynamique a été réalisée pour décrire le mécanisme d'adsorption.

III.2. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption, une masse du solide (Composite à base de OFI) est mélangé avec 250 ml de solution de vert du méthyle à la concentration désirée. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis (pendant 2 heures).

Par la suite, le mélange est filtré, quelques millilitres de la solution surnageant sont prélevés pour analyse par spectrophotométrie UV-Visible. La quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, elle est donnée par la relation suivante [50] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (\text{III.1})$$

Le rendement d'élimination du polluant à un instant (t) par :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t, (mg/g);

R : Rendement d'élimination du polluant à un instant (t);

C_0 : Concentration initiale (mg/L);

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t, (mg/L);

m : Masse de l'adsorbant (g);

V : Volume de l'échantillon (L);

III.2.1. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage du colorant vert de méthyle est réalisé avec des concentrations en soluté variant de 0,02 à 0,175 mg/L à $\lambda_{\max} = 638\text{nm}$. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on trace la courbe $\text{Abs} = f(C)$, représentée sur la figure III.1.

Les données expérimentales indiquent pour le colorant VM une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,9996. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

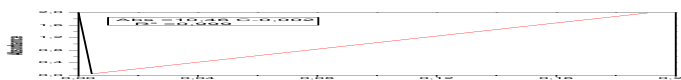


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage (colorant Vert de Méthyle)

III.3. Résultats de la caractérisation du composite

III.3.1. Analyse par l'IRTF

Les résultats d'enregistrement du spectre infrarouge appliqué à l'échantillon composite préparé à partir du O.F.I seul et de colorant VM sur le composite utilisé pour l'élimination du VM est représentés sur la figure III.2. De cette figure, on détermine la transmittance en fonction de la fréquence (cm^{-1}), les valeurs de mesure sont regroupées dans le tableau III.1 ci - dessous.

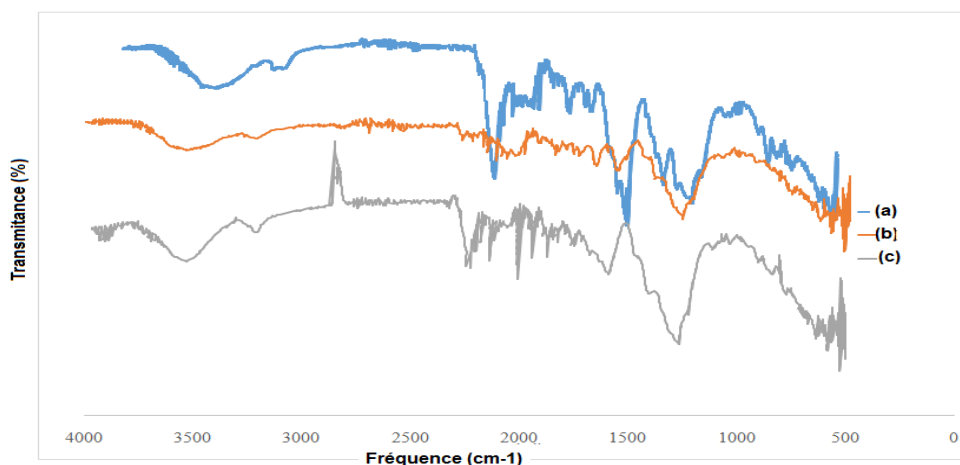


Figure III.2 : Spectre du rayonnement Infra - Rouge appliqué au :(a) matériau brut (O.F.I), (b) matériau composite seul et (c) le matériau composite après l'adsorption du colorant VM.

Tableau III.1 : Bande d'absorption du rayonnement Infra-Rouge sur le composite avant et après l'adsorption du colorant VM.

	Fréquences (cm ⁻¹)	Attributions
O.F.I seul	500	C-H (déformation)
	1250	C-O (alcool, ester, éther) ou C-N (amine)
	1500	C=C aromatique N-H déformation (amine secondaire)
	2100	C=C aromatiques.
Matériau composite seul	500	C-H (déformation)
	1250	C-O (alcool, ester, éther) ou C-N (amine)
	3500	O-H (fortement large, cellulose/pectine)
Matériau composite avec VM	495,71	C-H (déformation)
	550	C-Cl élongation (Vert Méthyle)
	1250	C-O (alcool, ester, éther), C-N (amine)
	1600	C=C aromatique, N-H déformation (amine secondaire)
	1700	groupes carbonyle (C=O)
	2300	CO ₂ atmosphérique (O=C=O)
	2750	C-H élongation (groupes aldéhydes ou méthyles, VM ou PE)
3500	N-H (VM)	

L'analyse du spectre de la figure III.2 montre que le matériau composite et le système couplé possèdent des impuretés caractérisées par des bandes d'absorption, en plus ils possèdent un certain nombre de groupement notamment pour le composite seul :

- C–H (déformation) : Bande entre $495\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, présente dans tous les échantillons. Indique des liaisons aliphatiques ou aromatiques.
- C–Cl : Pic à 550 cm^{-1} , intensifiée après adsorption, groupes Sel ionique complet du colorant. (Vert Méthyle)
- C–O ou C–N : Bande à 1250 cm^{-1} , Présence d'alcools, éthers ou amines.
- C=C aromatique / N–H (amines secondaires) : Bande à $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, surtout visible après adsorption. Signature du Vert Méthyle.
- C=O (carbonyle) : Bande à 1700 cm^{-1} dans le composite avec colorant, groupes aldéhydes/cétones issus du colorant.
- C–H (élongation) : Bande à 2750 cm^{-1} après adsorption, Groupes méthyles ou -CHO.
- N–H (élongation) : Bande large à 3500 cm^{-1} , intensifiée après adsorption, groupes amines du colorant.
- CO_2 : Bande à 2300 cm^{-1} , due au dioxyde de carbone atmosphérique. Non significative chimiquement.

III.4. Résultats des essais d'adsorption

III.4.1. Optimisation des paramètres influant sur le système

III.4.1.1. pH point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide). Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$, la surface d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$ la surface d'adsorbant est chargée négativement [51].

pH_{pzc} du matériau composite(OFI) signifie le pH auquel les charges positives et négatives de la surface sont égales et donne une charge de surface nulle, lorsque le pH de solution ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) signifie une charge positive de la surface du matériau, si le pH de milieu ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) la surface des matériaux est une charge négative [52]. Le pH_{pzc} caractérise l'acidité ou basicité de la surface des matériaux. Il s'agit d'un paramètre important car il permet de

prédire la charge de surface de ces matériaux comme des adsorbants en fonction du pH de la solution pour le processus d'adsorption [53].

Le pH_{pzc} a été déterminé par une méthode électrochimique simple, en ajoutant dans une série de béchers 50ml de NaCl (0,05M), le pH_i de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 par addition de NaOH et HCl (0,1M) ensuite 0,25g d'adsorbant a été ajouté à chaque béchers. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 60 min, afin de déterminer le pH final.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

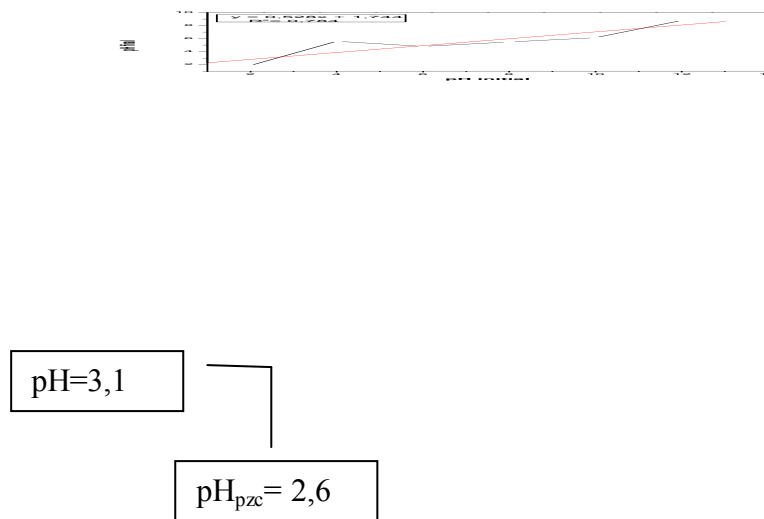


Figure III.3 : Détermination du pH_{pzc} du composite.

Notre adsorbant qui est le composite est caractérisée par un pH_{pzc} acide et égale $pH_{pzc}=2,6$. En dessous du $pH=3,1$ l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, sa surface est chargée négativement, cela signifie que les groupes fonctionnels de surface de base sont principalement situés à la surface de matériau composite est caractérisée par des groupes fonctionnels acides.

III.4.1.2. Effet de la dose des adsorbants

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le colorant Vert du méthyle sur le composite (*Optinia ficus indica*).

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des doses de 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; et 25mg/L de notre composite et une concentration 60 mg/L de la solution de vert du

méthyle, l'ensemble est agité pendant 1 heure puis analysé par UV-Visible. Les résultats de ses mesures sont représentés graphiquement sur la figure III.4.

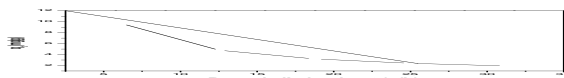


Figure III.4a : Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption VM sur le composite (OFI),
T=298 K et V=50mL.

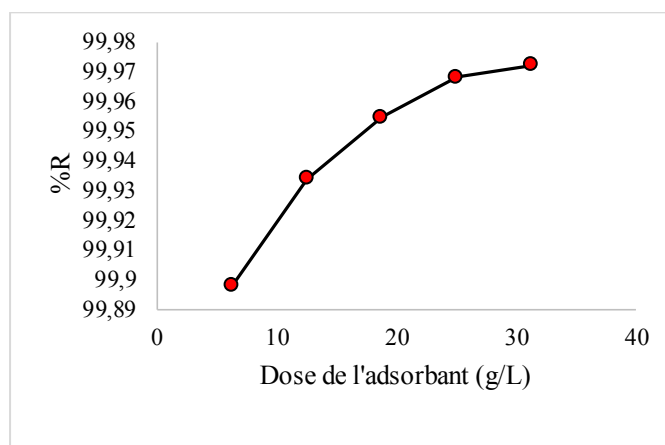


Figure III.4b : Rendement en fonction de la dose d'adsorbants sur l'adsorption VM sur le
composite (OFI), T=298 K et V=50mL.

La figure III.4a, montre une diminution de la quantité adsorbé du VM en fonction de l'augmentation de la masse du composite. On raison de l'agrégation des particules d'adsorbant sur les sites d'adsorption. Pour ce colorant, la dose optimale de composite est de 5g/L de masse égale à 0,25g, soit une concentration de l'adsorbant en solution de 60 mg/L. L'augmentation du taux de réduction (Figure III.4b) de colorant avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites.

Cette tendance est bien documentée dans la littérature. Selon les travaux effectués par Barka et al [54], lors de l'adsorption du vert de méthyle sur l'Opuntia ficus-indica (T=298K,

$m = 0,25$ g/L) sont similaires aux résultats obtenus par notre système. L'augmentation de la dose d'adsorbant favorise l'élimination du colorant en raison de la multiplication des sites actifs disponibles, mais q_t diminue en raison de la sous-utilisation de ces sites lorsque la concentration en colorant devient limitante.

III.4.1.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps, sur la quantité adsorbée est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'adsorption solide - liquide. En effet elle, contribue à déterminer le temps d'équilibre de la réaction et la cinétique d'adsorption.

Les expériences d'adsorption du VM par le composite ont été réalisées dans les conditions opératoires, 250 ml d'une solution de Vert de Méthyle de concentration initiale 60mg/L mettant en contact avec une masse de composite adsorbant à température (25°C) et pH 5 sous agitation de 400rpm pendant une durée d'agitation de 60 minutes, puis analyser par spectrophotométrie. Les résultats des essais sont illustrés sur la figure III.5.

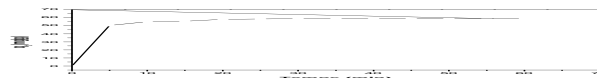


Figure III.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de colorant VM sur le composite

$$C_0=60 \text{ mg/g}, T=298 \text{ K}, m=0.25\text{g et } V=250\text{mL}.$$

De la mise en contact d'une suspension du composite (adsorbant) avec un colorant (Vert de méthyle), résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. D'après la figure III.5, nous remarquons que l'adsorption est rapide au début du processus jusqu'à $t = 30$ min. Cela signifie que les molécules de VM sont transportées facilement vers la surface externe de l'adsorbant car dans la première étape du processus, les actifs du site sont vides et disponibles pour la fixation des molécules du colorant VM, sont beaucoup plus importants que ceux restants après un certain temps. Puis elle devient plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre, la quantité de colorant VM adsorbée devient

non significative avec le temps. Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'adsorption du VM sur le composite (Optunia Ficus Indica) est de 60 min.

D'après les travaux effectués par Fekaoui et al. [55], pour l'adsorption de Rouge Bemacid sur le figuier de barbarie (d'Opuntia ficus) dont la capacité d'adsorption ($C_0 = 70$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,68$, $q_e=10,8\text{mg/g}$) le temps de contact est de 60 min, est 0,18 fois inférieur à la capacité d'adsorption ($C_0 = 60$ mg/L, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $q_e=59,999\text{mg/g}$) trouvé par notre étude.

III.4.1.4. Effet de pH initial du colorant

Le pH initial de la solution du colorant est un paramètre opérationnel important qui doit être pris en compte lors d'une étude d'adsorption. La variation du pH conduit au degré d'ionisation des molécules adsorbants en plus de la modification des propriétés de la surface adsorbant. L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant vert du méthyle sur le composite a été menée en utilisant dans une série de béchers, successivement une masse du composite avec des solutions des colorants ($C_0=60$ mg/L) mise en contact avec l'adsorbant à différent pH de ces solutions varie entre 2 et 12. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure III.6.



Figure III.6 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant VM sur le composite :

$T=298\text{K}$, $m=0,25\text{g}$ et $V=40\text{ml}$.

Nous notons une augmentation de la quantité adsorbée du Vert Méthyle lorsque le pH de la solution augmente à $\text{pH}=3$, suite d'une légère diminution à pH supérieur à 4. L'adsorption du Vert de Méthyle peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe positif du colorant et la charge négative du matériau qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de colorant. Pour le colorant Vert Méthyle nous remarquons que la capacité

d'adsorption vaut 9,5978 mg/g à pH =3 puis une diminution pour des pH plus élevés, peuvent être expliquées par une possible répulsion entre l'anion de colorant en solution et les groupements chargés négativement présents sur leurs surfaces du matériau.

Les résultats obtenus montrent que quand la solution est acide pH=1.8 (pH faible) la quantité adsorbée de vert de méthyle (VM) est relativement faible, la décoloration est influencée par la variation de pH. Si le pH diminue le nombre de sites chargés positivement n'augment [56].

D'après les travaux effectués de Fekaoui et al. [53], l'adsorption des fibres d'OFI avec le colorant Rouge Bemacide à ($T=298K$, $C_{0\text{ O.F.I}}=3,33g/l$, $C_0=70\text{ mg/l}$, $pH_{\text{optimal}}=2$, $q_e=16,721\text{ mg/g}$).

Dans nos études les résultats sont 1,74 fois supérieurs ($T=298K$, $C_{0\text{ Composite}}=0,625g/l$, $C_0=60\text{ mg/l}$, $pH_{\text{optimal}}=3$, $q_e=9,59780\text{ mg/g}$).

III.4.1.5. Effet de concentration initiale

La concentration initiale en polluant est un facteur qui influe sur le rendement de rétention du polluant par adsorbant. Dans cette expérience on introduit dans un bécher des masses de notre composite avec concentration de 20 mg/L, 40mg/L et 60mg/L de la solution de vert du méthyle, Les 3 individuellement est agité pendant 1 heure puis analysé par UV-Visible. Les résultats de ses mesures sont représentés graphiquement sur la figure III.7.

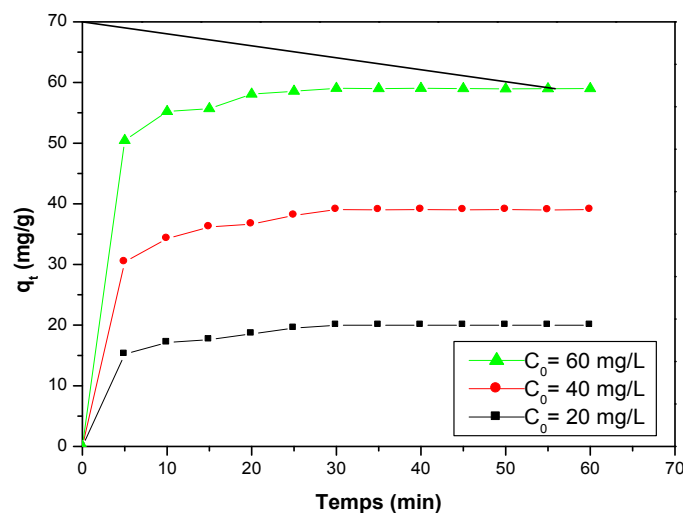


Figure III.7 : Effet de la concentration sur l'adsorption du VM sur le composite :

$T=303K$, $m=0.25g$ et $V=250mL$.

D'après la figure III.7, nous remarquons que l'adsorption est rapide au début du processus jusqu'à $t = 30$ min où elle devienne de plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre pour une quantité adsorbée égale à 59,043 mg/g pour le colorant VM. Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'adsorption des colorants VM sur le composite est de 60 min.

Les différentes courbes montrent aussi que plus la concentration initiale du colorant n'est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition n'est rapide. Toutefois, pour des concentrations initiales de VM égales à 20, 40 et 60 mg/L, n'y a pas une élimination totale de polluant pour le temps de traitement fixé. Pour une concentration de 60 mg/L on obtient la capacité d'adsorption des colorants VM est de 59,043 mg/g et de rendement 98,41 % respectivement.

Des résultats obtenus par Baghriche O. et al. [57], pour l'adsorption de VM par charbon actif. Le temps d'équilibre reste constant 1 h en augmentant la concentration initiale en colorant la quantité sorbée en colorant à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant ($q_e=31$ mg/g, $V=100$ ml, $m=1$ g et $C_0=40$ mg/L à $T=295$ K) est 0,79 fois inférieur à la capacité d'adsorption ($q_e=39,044$ mg/g, $V=250$ ml, $m=0,25$ g, $C_0=40$ mg/l à $T=298$ K) trouvé par le système (Composite /VM).

III.4.1.6.Effet des agents additifs

L'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, d'adsorbant et celle des agents employés pour contrôler la force ionique. C'est un facteur qui contrôle les interactions électrostatiques et non électrostatiques entre l'adsorbat et la surface adsorbant [58]. L'étude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption du colorant VM par les adsorbants (composite) a des conditions opérations fixé comme suivants : pH du milieu 5, la concentration initiale de colorant VM 60mg/L, température $T=25\pm 3^\circ\text{C}$, 0,1 g/L de chaque adsorbants et la concentration des différents sels (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 et NaCl) est (0,1M). La figure III.8 représente l'effet des différents agents sur le taux d'élimination du VM par le composite. D'après la figure III.8 on constate que la présence des agents ont influencés significative sur l'adsorption du VM par le composite. Où, nous avons enregistré un taux d'élimination du colorant VM de 99,995% pour Na_2CO_3 et (99,710% et 99,70%) pour les agents respectivement (NaCl et Na_2SO_4). En l'absence de ces agents, nous avons enregistré un taux d'élimination inférieur est de 92,829%. Cela montre que la présence des sels inorganiques (Na_2SO_4 et NaCl) augmente la force ionique de la solution, ce qui augmente la charge négative de la surface, et augmente ainsi l'interaction électrostatique entre les groupes actifs du colorant et la surface.

On peut conclure que l'effet des agents additifs sur l'adsorption dépend des propriétés des adsorbants, du type des agents et la nature du colorant.

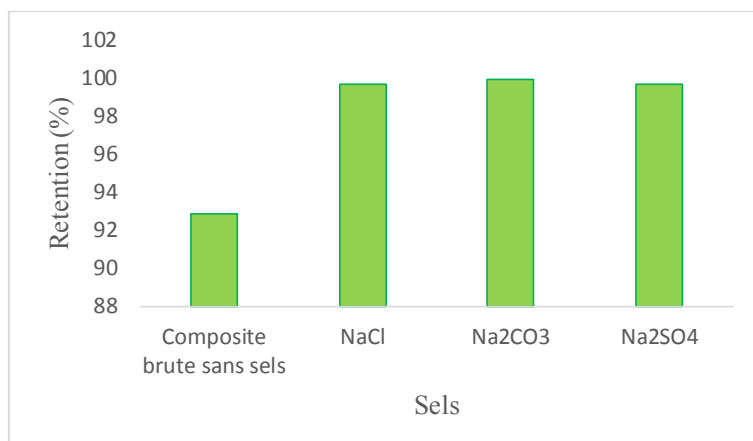
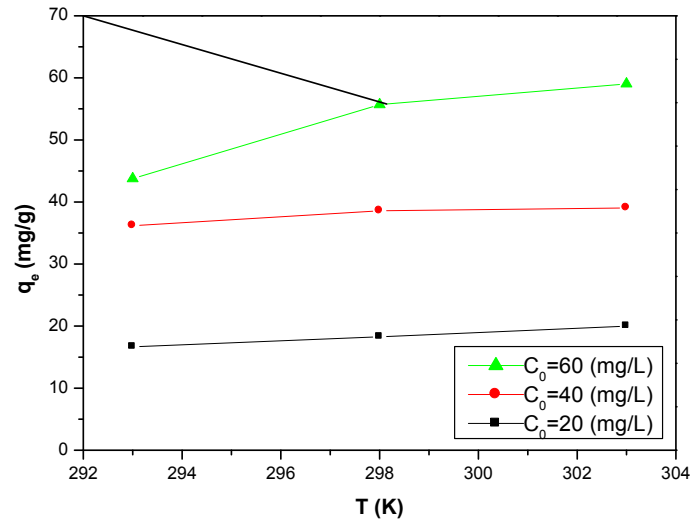


Figure III.8 : Effet de la force ionique de la solution sur la capacité de l'adsorption du colorant VM sur adsorbants.

III.4.1.7. Influence de la température

La température est l'un des facteurs les plus importants affectant l'adsorption des colorants présents dans les solutions aqueuses. Pour mettre en évidence l'influence de la température sur l'adsorption du colorant VM sur le matériau (composite), nous avons effectué une série d'expérience à différentes températures : 293, 298 et 303K. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.9, montre que la température a un effet considérable sur le taux d'adsorption.

En effet, la température a un effet majeur sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules d'adsorbant, d'autre part, la température a un effet inverse sur l'adsorption car son élévation provoque la désorption.



Figures III.9 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption VM sur le composite :
 $m=0,25\text{g}$ et $V=250\text{mL}$.

Dans l'intervalle de température de 293 à 303K, nous constatons que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température (43,747 ; 55,7 et 59,043 mg /g) pour Vert de méthyle à $C_0 = 60$ mg/L, il faut noter que l'augmentation de taux d'adsorption avec la température trouve son origine sur le plan thermodynamique. L'augmentation de la température implique une augmentation de la quantité adsorbée.

D'après les résultats obtenus par Baghriche O., et al. [56], Les valeurs obtenues sont de à $T=295\text{K}$, $T=318\text{K}$ et à $T= 338\text{K}$ sont respectivement $q_e= 13$ mg/g, 20 mg/g et 23 mg/g par rapport à la capacité d'adsorption de notre étude dans l'intervalle de température de 293 à 303K est plus favorable (43,747 ; 55,7 et 59,043 mg/g).

III.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g) pour un couple adsorbant - adsorbé, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration ; et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante. Pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption obtenue ; nous avons choisi quatre modèles ; celui de Langmir ; Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich, ces modèles d'équilibre sont obtenus par régression des données expérimentales. Les différents modèles mathématiques ont été testés pour le système composite /VM, alors les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.10), (III.11), (III.12) et (III.13) et le tableau III.2.

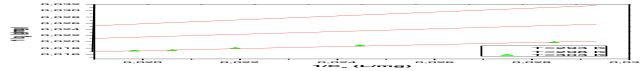


Figure III.10 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour le système Vert Méthyle/
Composite : $m=0.25$ g, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/L.

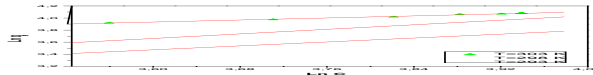


Figure III.11 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich pour le système Composite / Vert
Méthyle : $m=0,25$ g, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.

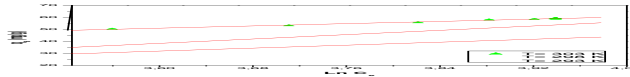


Figure III.12 : Linéarisation de l'isotherme Temkin pour le système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25g$, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.

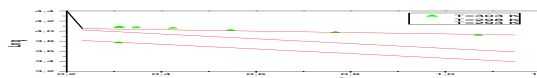


Figure III.13 : Linéarisation de l'isotherme Dubinin– Radushkevich pour le système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25g$, $V=250$ ml et $C_0=60$ mg/l.

Tableau III.2 : Paramètres des différents modèles d'adsorption pour les systèmes Composite /Vert Méthyle

Paramètres du modèle	Résultats Composite / VM			
	C_0 (mg/L)	60		
	T (K)	293	298	303
Freundlich	K_F	1,717724	1,289172	11,04524
	$1/n_F$	0,814	0,946	0,425
	R^2	0,873	0,765	0,993

Langmuir	$q_m, \text{ cal}$	42,923	54,333	58,679
	K_L	0,021	0,0272	0,031
	R^2	0,996	0,97	0,983
	R_L	0,446	0,380	0,351
Temkin	B_T	79,117	55,008	107,656
	K_T	0,080	0,064	0,242
	R^2	0,846	0,734	0,991
Dubinin– Radushkevich	q_{mD_R}	50,400	62,365	59,264
	E	3587,791	3583,541	6732,6902
	R^2	0,62	0,738	0,127

A partir des résultats obtenus dans le tableau (III.2) nous observons une bonne représentation de la linéarisation des isothermes de modèle de Langmuir, se fait avec un bon coefficient de corrélation pour le colorant (Vert Méthyle) pour les trois températures ($R^2_{\text{Langmuir}/293\text{K}}=0,996$, $R^2_{\text{Langmuir}/298\text{K}}=0,97$, $R^2_{\text{Langmuir}/303\text{K}}=0,983$). Les coefficients de régression de Freundlich est de ($R^2_{\text{Freundlich}/293\text{K}}=0,873$, $R^2_{\text{Freundlich}/298\text{K}}=0,765$, $R^2_{\text{Freundlich}/303\text{K}}=0,993$) ainsi Temkin est de ($R^2_{\text{Temkin}/293\text{K}}=0,846$, $R^2_{\text{Temkin}/298\text{K}}=0,734$, $R^2_{\text{Temkin}/303\text{K}}=0,991$) et Dubinin–Radushkevich est de ($R^2_{\text{DR}/293\text{K}}=0,62$, $R^2_{\text{DR}/298\text{K}}=0,738$, $R^2_{\text{DR}/303\text{K}}=0,127$).

Les valeurs de R_L du colorant VM sont respectivement 0,446 ; 0,380 et 0,351 alors pour les trois températures. R_L est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du VM sur le composite est favorable.

D'après les travaux effectués par M. Bendjelloul et al. [59], Le modèle de Langmuir ($m=25 \text{ mg}$, $R^2_{\text{Langmuir}}=0,9996$ et $q_m=333,33 \text{ mg/g}$) pour l'adsorption de VM par SBSNa est 3,33 fois supérieure à la $q_m=58,679 \text{ mg/g}$ pour le modèle de Langmuir de notre système (Composite/Vert Méthyle).

III.4.3. Cinétiques d'adsorption de colorant

Cette étude a pour objectif de déterminer le modèle qui décrit bien la cinétique d'adsorption, du colorant VM sur l'adsorbant (composite) à différentes concentrations (20, 40, et 60 mg/L). Le modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire ont été appliqués. L'étude de ces modèles permet de comprendre les phénomènes à l'interface adsorbant-adsorbé du point de vue des mécanismes de diffusion et d'adsorption.

Le tracé de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les trois concentrations initiales donne une forme linéaire. Les valeurs des constantes de vitesse K_1 et les valeurs de $q_{e,cal}$ sont données dans le tableau III.3.

Dans l'intervalle de concentration de 20 à 60 mg/L à $T=303$ K, nous constatons que pour le colorant VM, R^2 varie de 0,890 à 0,980 alors $0,246 < K_1 < 0,442$ pour le système étudié.

Selon les résultats du tableau, les faibles coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour le modèle de premier ordre indiquent la mauvaise description de la cinétique d'élimination de colorant. En revanche, le modèle du pseudo-second ordre présente le meilleur résultat en terme de coefficient de régression linéaire, nous remarquons que $R^2=0,999$ et que $0,016 < K_2 < 0,184$ pour le colorant VM. Compte tenu des valeurs de R^2 , ce modèle est mieux applicable.

Nous avons observé que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en VM selon le tableau III.3, et les figures (III.14), (III.15) et (II.16). En effet pour des concentrations initiales comprises entre 20 et 60mg/L, les valeurs de k_{dif} varient de 2,836 à 7,987 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$ pour le système étudié.

D'après les travaux effectués par M. Bendjelloul et al. [59], la représentation graphique de chaque cinétique d'adsorption du Vert de méthyle ($C_0 = 20\text{mg/g}$, $T=45^\circ\text{C}$, $m=25\text{mg}$) ne convient pas au pseudo-premier ordre. Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre donne une meilleure description du processus de la réaction du Vert méthyle avec coefficient de corrélation $R^2 = 1$ du modèle du pseudo-second d'ordre qui est 1,0011 fois mieux décrite que le modèle du pseudo-second d'ordre ($R^2 = 0,999$) de notre étude pour le système Composite/VM.

Donc d'après les résultats on peut conclure que la cinétique d'adsorption du VM suit bien le modèle du pseudo-seconde-ordre.

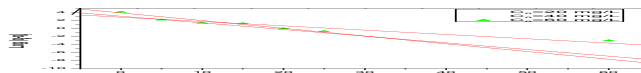


Figure III.14 : Application du modèle pseudo - premier - ordre pour l'adsorption du système Composite /Vert Méthyle : $m=0,25g$, $V=250mL$ et $T=303K$.

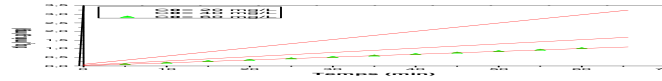


Figure III.15 : Application du modèle pseudo - second - ordre pour l'adsorption du système Composite/Vert Méthyle: $m=0,25 g$, $V=250mL$ et $T=303K$.

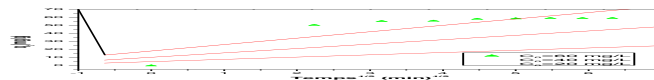


Figure III.16 : Application du modèle simplifié diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Composite/Vert Méthyle : $m=0,25g$, $V=250 ml$ et $T=303K$.

Tableau III.3 : Résultats cinétique d'adsorption pour colorant (VM) par composite $T=303k$.

Pseudo – premier- ordre	Résultats Composite/ VM	
	T(K)	303

	C_0 (mg/l)	20	40	60
	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	19,991	39,044	59,043
	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	20,656	47,087	17,655
	K_1 (min^{-1})	0,380	0,442	0,246
	R^2	0,98	0,971	0,89
Pseudo-second-ordre	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	20,833	41,667	62,5
	K_2 (g/mg.min)	0,184	0,060	0,016
	R^2	0,999	0,999	0,999
Diffusion intraparticule	K_{dif}	2,836	5,468	7,987
	C	4,956	10,36	18,2
	R^2	0,798	0,77	0,7

III.4.4. Etude thermodynamique

Les chercheurs se sont appuyés sur des paramètres thermodynamiques pour décrire le phénomène d'adsorption. La quantité d'entropie est une mesure du désordre moléculaire qui doit être prise en compte, en particulier les facteurs énergétiques, afin de déterminer quels processus se produiront spontanément. La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 est le critère fondamental de la spontanéité.

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques, nous avons tracé $\ln(k_L)$ en fonction de $(1/T)$, (Figure III.17). Les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 pour l'adsorption du colorant VM sur l'adsorbant à différentes températures 293, 298 et 303 K, avec diverses concentrations initiales en solution du colorant VM sont données dans le Tableau III.4.



Figure III.17: Application de la relation de Van Hoff pour la détermination d'enthalpie d'adsorption pour le système Composite/Vert Méthyle.

Tableau III.4: Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption des colorants (VM) par le matériau composite.

T (K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)	R ²
293	29.431	0.068	9.507	0.957
298			9.167	
303			8.827	

L'analyse des résultats qui figure dans ce tableau, nous permet d'affirmer que les valeurs positives de ΔH° , montrent la nature endothermique de l'interaction d'adsorption pour le système (Composite/ Colorant). La valeur positive de ΔS° indique un caractère aléatoire croissant dans le système. Les valeurs de ΔG° sont positives et augmentent lorsque la température augmente suggère que l'adsorption des colorants sont moins favorable avec l'augmentation de la température. La biosorption de VM est une réaction thermodynamiquement réversible, non spontanée ou défavorable.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le processus d'adsorption du colorant vert de méthyle sur le matériau préparé à partir de biomasse lignocellulosique (OFI). Nous avons constaté que le composite était un matériau efficace. L'adsorbant a éliminé le colorant VM avec un rendement de 98,41 %.

Nous avons constaté que les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir où la capacité maximale d'adsorption est de 59,043 mg/g.

Le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption de VM par l'adsorbant ce qui peut s'expliquer par la formation d'une monocouche sur la surface extérieure de l'adsorbant.

Le calcul des paramètres thermodynamiques d'enthalpie, d'énergie libre de Gibbs et d'entropie (ΔH° , ΔG° , ΔS°) a montré que le processus d'adsorption était endothermique, non spontané, et a un caractère aléatoire à l'interface adsorbant-solution VM. Sur la base de nos résultats, on peut déduire que le composite est un adsorbant potentiel pour l'élimination de VM à faible coût, facilement accessible.

A decorative border resembling a scroll, with a black outline and three grey circular accents at the top-left, top-right, and bottom-left corners.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

L'amélioration de la qualité des eaux naturelle destinées à la consommation est l'objet de notre présente étude.

L'élimination des contaminants (molécule organiques ou non organiques) dissouts d'une eau sans qu'elle soit modifier constitue un challenge pour les scientifiques, les procédés utilisant l'adsorption ont constitué souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

Compte tenu des inconvénients rencontres lors de la mise en œuvre ainsi que de coût élevé de certains adsorbant tel que le charbon actif qui est largement utilisé en traitement des eaux polluées est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, nous avons envisagé d'étudier l'élimination du colorant par adsorption sur le matériau composite préparé à base d'un matériau naturel tels fibres *Opuntia ficus indica*.

Notre travail s'est axe sur deux parties essentielles, la première consiste à définir le mode de préparation et de caractérisation de composite à partir des fibres végétale.

Le matériau composite a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier IRTF. Sa caractérisation est nécessaire pour expliquer sur le plan fondamental le mécanisme d'adsorption du substrat et de préciser sur le plan pratique le meilleur adsorbant.

La deuxième partie, consiste à étudier l'élimination de colorant en milieu aqueux : le vert de méthyle par adsorption sur le composite à la base de OFI.

Les résultats les plus importants sont les suivant :

Le spectre IR de

- Le spectre IR de matériau composite ils possèdent un certain nombre de groupement notamment pour le composite seul :
 - C-Cl : Pic à 550 cm^{-1} , intensifiée après adsorption, groupes Sel ionique complet du colorant. (Vert Méthyle).
 - C-O ou C-N : Bande à 1250 cm^{-1} , Présence d'alcools, éthers ou amines.
 - C=C aromatique / N-H (amines secondaires) : Bande à $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, surtout visible après adsorption. Signature du Vert Méthyle.
 - C=O (carbonyle) : Bande à 1700 cm^{-1} dans le composite avec colorant, groupes aldéhydes/cétones issus du colorant.
 - C-H (élongation) : Bande à 2750 cm^{-1} après adsorption, Groupes méthyles ou - CHO.

- N–H (élongation) : Bande large à 3500 cm^{-1} , intensifiée après adsorption, groupes amines du colorant.
- L'augmentation de la masse de biosorbant (composite) entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.
- L'augmentation de la concentration initiale de 20 à 60 mg/L entraîne une augmentation de la capacité adsorbée.
- L'augmentation de la température de 20 à 30°C entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 43,747 à 59,043 mg/g respectivement ce qui confirme que le processus du VM par le composite est endothermique.
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 3, à température ambiante.
- Le pH_{pzc} est égale à 2,6 ce qui signifie que la surface du composite est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 2,6, et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 2,6.
- Après 60 min le temps d'équilibre est atteint.
- L'analyse thermodynamique indique que le système est un processus endothermique (ΔH° positive) et non spontané dans la nature (ΔG° positive).
- Le modèle qui pourrait représenter les isothermes est le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0.996$.
- Le modèle de deuxième pseudo ordre donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption pour le système composite/ VM.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré, d'une manière générale, que le vert de méthyle présente une meilleure affinité. Ce qui pourrait donc, nous amener à penser, que la structure de la molécule peut jouer un rôle important dans ce processus.

A l'issue de cette étude, nous proposons comme perspectives :

- De tester l'efficacité de ce matériau sur des effluents réels ;
- D'envisager ce procédé en mode continue ;
- De faire une étude détaillée du mécanisme du procédé, afin d'identifier les sous-produits de d'élimination et de mettre en évidence leurs toxicités sur l'écosystème.

Référence :

- [1] MAHFOUDH A., Etude de la production et de la caractérisation de composites bois-plastiques, Mémoire de maîtrise en Génie chimique. Québec : Université Laval, (2013).
- [2] LEPETIT A., Elaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène. Thèse de doctorat, Limoges : Université Limoges, Faculté de science pour l'environnement, (2017).
- [3] Bouslah S., Etude de la qualité des eaux stockées à l'amont et les eaux d'infiltration à l'aval des barrages en remblai en Algérie, Thèse de doctorat, Univ. Badji Mokhtar, Annaba, (2018).
- [4] Batoul B., Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie), Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2018).
- [5] Yang M., Sañudo-Wilhelmy SA., Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary : interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary, Science Letters*. 160:403-418, (1998).
- [6] Crini G., Badot PM, Montiel A., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de France – Comté, p. 352, (2007).
- [7] Adjagodo A, Tchibozo MAD, Kelome NC, Lawani R. Flux des polluants liés aux activités anthropiques, risques sur les ressources en eau de surface et la chaîne trophique à travers le monde : synthèse bibliographique. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 10(3) :1459- 72, (2016).
- [8] Wikipédia contributors, Types de pollution. Dans Wikipédia, (2025, mars 15), l'encyclopédie libre disponible le 03/03/2025.
- [9] Yasmin. S., et Nabila. B., Proposition d'un procédé de traitement des eaux de purge au niveau du Terminal Marin de BEJAIA, Mémoire de fin d'étude IAP, (2008).
- [10] V.K. Gupta, Suhas., Application of low-cost adsorbents for dye removal, *Journal of Environmental Management* 90 2313–2342, (2009).
- [11] ARNAULD.P, Cours de chimie organique, 15^{ème} édition, Dunod éditeur, (1990).
- [12] Barka N., l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, université Ibn Zohr Agadir, (2008).
- [13] FEKAOUNI A., Elaboration et application de nouveau matériau végétal local pour l'élimination des colorants textiles par : Adsorption-Oxydation Avancée, Thèse doctorat, Université Hassiba Ben bouali de Chlef, (2024).

- [14] Benamraoui F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire magister, Université Ferhat Abbas, Sétif-1 UFAS, (2014).
- [15] Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N., Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.*, 1 629-641, (2013).
- [16] <https://www.officiel-prevention.com/> La prévention des risques chimiques des colorants et pigments à 18 :42 Le 24 /01/2025
- [17] Li Zhou, Adsorption Progress in Fundamental and Application Research, World Scientific Publishing, ISBN 978-9812770257, (2007).
- [18] Dr. Karmaoui M., Cour Phénomènes de surface et Catalyse hétérogène, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2022).
- [19] OUSLIMANI N., Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites, Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25, (2012)
- [20] ANONYME, Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques, Fiches Traitements, adsorption, pp : 2.
- [21] Edeline F., L'épuration physico-chimique des eaux Théorie et technologie, Lige, Belgique: Cebedoc, 286 p, (1998).
- [22] Cardot C., Les traitements de l'eau. Procédés physico, pro..., Editions Ellipses, (2006).
- [23] Mohamed A., Odile Dusart, and Michel Mazet. Elimination de micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau : cas d'un tensioactif non ionique ; influence de co-adsorbats removal of non ionic surfactant from water onto activated carbon, influence of organic compounds, *Water Research*, 24(6) :699– 708, (1990).
- [24] Khelifi O, Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse doctorat, Génie des Procédés, Université 8 mai 1945 – Guelma, (2018).
- [25] Çelebi O., Üzüm Ç., Shahwan T., and Erten H. N., A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, 148 no. 3, 761–767, (2007).
- [26] Theivarasu C. and Mysamy S., Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (*Theobroma Cacao*) shell_A kinetic and equilibrium studies, *E-Journal of Chemistry*, 8 no 1, S363–S371, (2011).

- [27] **Abdel-Galil, E. A., Ibrahim, A. B., & El-Kenany, W. M.** *Facile fabrication of a novel silico-vanadate ion exchanger: Evaluation of its sorption behavior towards europium and terbium ions*. Le figure 11 illustre la modélisation non linéaire des isothermes Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, et Temkin, (2021, mai).
- [28] Bathias C., C Wolff., *Matériaux composites* Paris, Dunod, 448 p. ISBN 978-2-10-006398-7, (2005).
- [29] Chrétien G. and D Hatat., *Initiation aux plastiques et aux composites*, GIE des producteurs de matières plastiques, Paris: Lavoisier, 174 p. ISBN 2-85206-594- 0, (1990).
- [30] AKSAS H., *Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des métaux lourds par l’utilisation des adsorbants naturels*, Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l’environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120, (2013).
- [31] ISOTHERMES D'ADSORPTION, GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION, COURS DE CHIMIE, 123dok.net.
- [32] KADEM S., *Biocomposites à base d'huile de tournesol et des fibres naturelles*, Thèse de doctorat, Département de Génie de l’Environnement, (2019).
- [33] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *Journal of the American Chemical Society*, (1938).
- [34] Laurent G., *Généralités sur les matériaux composites*, École d’ingénieur, France, ffc100470296v2, (2008).
- [35] ADDOUR Y., *Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique d’un composite à base d’une matrice thermodurcissable renforcés par des fibres végétales de la région de M’sila*, Thèse doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, M’sila Faculté des Sciences Département de Chimie, (2023).
- [36] Jean M., *Berthelot mécanique et analyse des structure*, 5^oédition Lavoisier Paris IBBN : 978-2-7430-14507, (2012).
- [37] Nadia B., *Cours Matériaux composites /DESS Mécanique avancée et stratégie industrielle*, IOST-ULP.
- [38] CHATAIN M., *Matériaux composites : présentation générale*, Tech l’ingénieur, no. am5000, (2011).
- [39] Boussu F., Cristian I., and Nauman S., *General definition of 3D warp interlock fabric architecture*, *Compos. Part B Eng.*, vol. 81, pp. 171–188, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb, (2015).

- [40] Abteu M.A., Boussu F., Bruniaux P., Loghin C., and Cristian I., Engineering of 3D warp interlock p-aramid fabric structure and its energy absorption capabilities against ballistic impact for body armour applications, *Compos. Struct.*, (2019).
- [41] Daghia F., Gendre L., Quelques procédés de mise en forme des composites, (2011). [Online]. Available: <http://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr.sti/files/ressources/pedagogiques/6546/6546-quelques-procedes-de-mise-en-forme-des-composites-ens.pdf>
- [42] Boutakiout A., Etude physico-chimique, biochimique et stabilité d'un nouveau produit : jus de cladode du figuier de Barbarie marocain (*Opuntia ficus-indica* et *Opuntia megacantha*), Thèse de doctorat ; Université Sultan Moulay Slimane, (2015).
- [43] Boudjellaba S., YASSA A., Activité antioxydante des graines de quelques variétés de figue de barbarie (*Opuntia ficus-indica* L), Mémoire de fin de cycle En Vue de l'Obtention du diplôme D'Ingénieur d'Etat en Contrôle de Qualité et Analyses, (2012).
- [44] Hawkes M., Cactus Dans Encyclopédie Canadienne, (2015). Repéré <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/fr/article/cactus>.
- [45] Schweizer M., Docteur Nopal le médecin du bon dieu, Paris, France : Aloe Plantes et Beauté. 19 p. (1997).
- [46] Wikipédia contributors, Zeboudja. Dans Wikipédia, (2025, mars 15), l'encyclopédie libre. Récupéré de <https://fr.wikipedia.org/wiki/Zeboudja>.
- [47] BENTAHAR Y., Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, L'université de Nice-Sophia Antipolis, (2016).
- [48] BENSID N., Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse de doctorat, Université Badjimokhtar–Annaba, (2016).
- [49] Boudermine H et Rouibah Ch., Etude de l'Élimination de Polluants Organiques par les procédés d'Adsorption et la Photocatalyse Solaire, Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés, Année Universitaire, (2020).
- [50] Henini G., H. Khurshid H., Laidani Y., Hanin S., Umoren S. A., Suleiman R.K., Meliani M.H., An investigation into equilibrium, Kinetics, and thermodynamics of yellow bemaicid dye removal from Aqueous Solutions using pomegranate skin (PG) and Date Pedicels (DPd) as Green Adsorbents, *Adsorption*, <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00546-8>, (2024).

- [51] Andrunik M., Skalny M., Gajewska M., Bajda T., Comparison of pesticide adsorption efficiencies of zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities. *Scientific Reports*, 13(1), 1-14, (2023).
- [52] Khanal M., Rai D., Khanal R., Bhattarai A., Determination of point zero charge (PZC) of homemade charcoals of *shorea robusta* (Sakhuwa) and *pinus roxburghii* (Salla), *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*, 9, 2278-0181, (2020).
- [53]. Brito M. J. P., Veloso C. M., Santos L. S., Bonomo R. C. F., Fontan R. D. C. I., Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies, *Powder technology*, 339, 334-343, (2018).
- [54] Barka N., Abdennouri M., El Makhfouk M., Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus-indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2013).
- [55] FEKAOUNI A., HENINI G., LAIDANI Y., Evaluation of *opuntia ficus indica* as an economic adsorbent for anionic red bemaacid dye from aqueous solution, *Journal : Cellulose chemistry and technology* 56 (3-4), 427-442 <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.37>, (2022).
- [56] Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S., Adsorption du benzène et du toluène d'une solution aqueuse sur des charbons actifs et leurs formes traitées thermiquement par un acide : influence de la chimie de surface sur l'adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 146237-242, (2007).
- [57] Baghriche O., Djebbar K., Sehili T, Étude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie, A, Exactes Sciences*, 27, 57–62, (2008).
- [58] Güzel F., Saygılı H., Saygılı G. A., Koyuncu F. New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 244-255, <https://doi.org/10.1016/j.molliq>, (2015).
- [59] Bendjelloul M., Mehdi K., Elandaloussi E. H., Application d'un polymère lignocellulosique porteur de groupements carboxylate pour l'élimination de polluants organiques en solution aqueuse. *International Journal of Natural Resources and Environment*, 2(2), 37–50, (2020).