

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Réf :.....



جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention

Du diplôme de

Doctorat LMD en : Hydraulique

Spécialité (option) : Sciences de l'eau et de l'environnement

Synthèse des charbons à base d'un biomatériau local : Caractérisation et propriétés d'adsorption des colorants synthétiques en milieux aqueux.

Présentée par :

Hadj-Otmane Chahinez

Soutenue publiquement le : 11/06/2024

Devant le jury composé de :

Pr. Guergazi Saâdia	Professeur	Présidente	Université de Biskra
Dr. Ouakouak Abdelkader	MCA	Rapporteur	Université d'El-Oued
Pr. Fadel Ammar	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Hecini Lynda	Directrice de recherches	Examinatrice	CRSTRA- Biskra

Dédicace

Je dédie cette thèse, qui rassemble des années d'efforts :

- ❖ A mes deux bougies allumées qui m'ont donné la vie à mes **chers parents**. Grâce à vous, j'ai atteint ce niveau, vous m'avez encouragé, aidé, soutenu, et cru en moi.
- ❖ A mon soutien dans cette vie, à ceux qui ont assisté avec moi à la naissance de cet édifice scientifique, à ceux qui m'appellent, notre fierté. **A mon cher frère.**
- ❖ Au prince de notre famille, à notre joie, au petit oiseau gâté, à **mon neveu.**
- ❖ A notre stature académique, à notre honorable professeur, à **mon encadrant.**
- ❖ Aux soldats cachés qui n'aiment pas apparaître en public, qui me soutiennent à tout moment.
- ❖ À tous les membres du Laboratoire LARHYSS, y compris les **professeurs et les doctorants.**
- ❖ A tous ceux qui me sont **chers**, à tous ceux qui **m'aiment.**

Il est difficile de citer toutes les personnes que j'ai rencontrées lors de mes études doctorales, et donc à tous ceux qui me sont **proches de près ou de loin.**

« Le secret du succès réside dans l'écart entre le rêve et la réalité »

'Bret Michaels'

Avant-propos

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire de recherches en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), au sein de l'équipe qualité et traitement des eaux, à l'université de Mohamed Khider Biskra, Algérie.

Remerciement

Tous d'abord, Je tiens à remercier **mon Dieu** tout-Puissant pour la santé, les efforts, les capacités, le courage, la patience et la volonté qu'il m'a donné pour finaliser cette thèse.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse **Mr. Ouakouak Abdelkader**, Maître de conférences A à l'université d'EL-Oued. Avec qui c'était un grand plaisir de travailler. Je lui adresse ma gratitude pour sa confiance, ses conseils, son orientation, sa disponibilité, sa serviabilité, sa patience et son soutien sans oublier ses profondes remarques tous au long du parcours doctoral.

J'adresse mes remerciements à la responsable du laboratoire LARHYSS, **Mme. Guergazi Saadia** et à la responsable de l'équipe qualité et traitement des eaux du laboratoire, **Mme. Youcef Leila** au laboratoire, pour leur aide et leur intérêt pour mes travaux de recherche.

Mes remerciements particuliers vont **aux membres** de l'équipe de recherche sur l'adsorption et la catalyse des matériaux du Laboratoire de Chimie Verte associé à l'Université Nova au Portugal avec qui nous collaborons. Pour leur accueil chaleureux, leurs conseils et leur intérêt pour mes travaux de recherche.

Un grand merci à **Mme. Julia Martin**, PhD, département de chimie analytique à l'école supérieure polytechnique d'Espagne. Pour son aide et ses encouragements.

J'exprime ma profonde gratitude à **Mme. Touahra Fouzia**, Maître de conférences A au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC). Pour sa serviabilité, son assistance et ses conseils.

Mes remerciements s'adressent également **aux membres** du comité d'expertise.

Je remercie infiniment, **Mme Guergazi Saadia**, Professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté de présider mon jury.

Je suis très honoré que **Mr Fadel Ammar** Professeur à l'université de Biskra et **Mme Hecini Lynda**, Directrice de recherche à CRSTRA Biskra aient accepté d'examiner ma thèse et de participer au jury de ma soutenance.

J'aimerais remercier **l'ensemble du laboratoire** d'hydraulique souterraine et de surface LARHYSS, Professeurs et Doctorants avec qui j'ai passé ces années. Dans une atmosphère de recherche pure avec beaucoup de sérieux.

Enfin, mes plus vifs remerciements à **ma famille, mes amis** et à **toutes les personnes** qui ont participé dans mon cursus de doctorat. Pour leur soutien et leurs encouragements.

Résumé

Résumé

Dans cette étude, les pétioles de palmiers dattiers ont été utilisés comme un précurseur pour produire des différents charbons afin d'atteindre le double objectif de valorisation des déchets pour le traitement des eaux de l'industrie de textiles. Les adsorbants préparés sont : des PP-biochar à différentes températures de pyrolyse allant de 500 à 800°C et des charbons modifiés préparés avec un mélange de chlorure ferrique III (FeCl_3) et de sulfate de fer (FeSO_4) ou chlorure ferreux II (FeCl_2). De plus, les colorants utilisés sont : le violet de cristal (CV) et le bleu de méthylène (MB) dans le système simple, ainsi que les trois mélanges (CV/MB), (CV/VB) et (CV/MO) dans le système binaire. Les différents adsorbants préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses (MEB-EDS, DRX, IRTF, ATG-DTG, la méthode BET, XPS et pHpcn) pour identifier les propriétés physico-chimiques de chaque adsorbant pour assurer une meilleure adsorption des colorants en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont montré que tous les échantillons des charbons préparés ont de très bonnes propriétés texturales et structurales. Les tests d'adsorption ont indiqué une efficacité élevée des PP-biochars atteignant 182.01 mg/g pour l'élimination du CV par le PP-700 et 103.9 mg/g pour l'élimination du MB par le PP-600. Les tests de cinétique et d'isotherme d'adsorption ont été modélisés par 04 modèles d'ajustement différents. La meilleure capacité d'adsorption dans le système binaire a été déterminée dans le mélange CV/MB avec une valeur égale à 27.07 mg/g. La régénération du PP-700 saturé par le colorant CV dans le processus d'adsorption-désorption permet de récupérer 80.1% de la qualité du PP-700 après 04 cycles de régénération.

L'optimisation des tests d'adsorption du colorant MB par le biochar magnétique MB-600 donne une meilleure régression avec la conception expérimentale de la méthode de Taguchi démontrant la grande importance du facteur de la concentration du MB sur la capacité d'adsorption.

Mots clés : Bleu de méthylène, violet de cristal, adsorption, PP-biochar, régénération, Méthode de Taguchi.

Abstract

In this study, date palm petioles were used as a precursor to produce different carbons in order to achieve the dual objective of recovering waste for water treatment in the textile industry. The adsorbents prepared are: PP-biochar at different pyrolysis temperatures ranging from 500 to 800°C and modified carbons prepared with a mixture of ferric chloride III (FeCl_3) and iron sulfate (FeSO_4) or ferrous chloride II (FeCl_2). In addition, the dyes used are: crystal violet (CV) and methylene blue (MB) in a simple system, as well as the three mixtures (CV/MB), (CV/VB) and (CV/MO) in the binary system. The different adsorbents prepared were characterized by different analysis techniques (MEB-EDS, XRD, IRTF, ATG-DTG, the BET method, XPS and pHpcn) to identify the physicochemical properties of each adsorbent to ensure better adsorption of aqueous dyes. The results obtained showed that all the prepared carbon samples have very good textural and structural properties. Adsorption tests indicated high efficiency of PP-biochars reaching 182.01 mg/g for the elimination of CV by PP-700 and 103.9 mg/g for the elimination of MB by PP-600. The adsorption kinetics and isotherm tests were modeled by 04 different adjustment models. The best adsorption capacity in the binary system was determined in the CV/MB mixture with a value equal to 27.07 mg/g. The regeneration of PP-700 saturated with CV dye in the adsorption-desorption process makes it possible to recover 80.1% of the quality of PP-700 after 04 regeneration cycles.

The optimization of the adsorption tests of the MB dye by the magnetic biochar MB-600 gives a better regression with the experimental design of the Taguchi method demonstrating the great importance of the factor of the concentration of the MB on the adsorption capacity.

Keywords: Methylene blue, crystal violet, adsorption, PP-biochar, regeneration Taguchi method.

ملخص

في هذه الدراسة , تم استخدام أعناق نخيل التمر كمادة أولية لإنتاج أنواع مختلفة من الفحم من أجل تحقيق الهدف المزدوج المتمثل في استعادة النفايات لمعالجة المياه في صناعة النسيج. المواد الممتازة المحضرة هي: PP-الفحم الحيوي عند درجات حرارة انحلال حراري مختلفة تتراوح من 500 الى 800 درجة مئوية وكربونات معدلة محضرة بخليط من كلوريد الحديد III ($FeCl_3$) وكبريتات الحديد ($FeSO_4$) أو كلوريد الحديد II ($FeCl_2$). بالإضافة الى ذلك فان الأصباغ المستخدمة هي: البنفسجي البلوري (CV) و أزرق الميثيلين (MB) في نظام بسيط, وكذلك الخلطات الثلاثة (CV/MB), (CV/VB), (CV/MO) في النظام الثنائي. تميزت المواد الممتازة المختلفة المحضرة بتقنيات تحليل مختلفة () لتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية لكل مادة ماصة لضمان امتصاص أفضل للأصباغ المائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن جميع عينات الكربون المحضرة تتمتع بخصائص تركيبية جيدة جدا. أشارت اختبارات الامتزاز كفاءة عالية للفحم الحيوي PP تصل الى 182,01 مغ/غ للتخلص من CV بواسطة PP-700 و 103,9 مغ/غ للتخلص من MB بواسطة PP-600. تم تصميم اختبارات حركية الامتزاز والايزوتارم من خلال 04 نماذج تعديل مختلفة. كما تم تحديد أفضل قدرة امتزاز في النظام الثنائي في خلط (CV/MB) بقيمة تساوي 27.07 مغ/غ. ان تجديد PP-700 المشبع بصبغة VC في عملية الامتزاز والامتصاص يجعل من الممكن استعادة 80.1% من جودة PP-700 بعد 04 دورات تجديد.

ان تحسن اختبارات الامتزاز لصبغة MB بواسطة الفحم الحيوي المغناطيسي MB-600 يعطي انحدارا أفضل مع التصميم التجريبي لطريقة تاجوتشي (TAGUCHI), مما يدل على الأهمية الكبيرة لعامل تركيز MB على قدرة الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين, البنفسجي البلوري, الامتزاز, الفحم الحيوي, التجديد, عملية تاجوتشي

Production scientifique

03 Publications dans des revues internationales

[1] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Youcef Leila., Hai Nguyen Tran. Publication internationale « One-stage preparation of palm petiole derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water». *Journal of Environmental Technology & Innovation*, Elsevier, 19 (2020) 100872 DOI: [10.1016/j.eti.2020.100872](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100872). **(Publié le 06 Mai 2020)**.

[2] Ouakouak, A., Abdelhamid, M., Thouraya, B., **Chahinez, H.-O.**, Hocine, G., Hamdi, N., Syafiuddin, A., Boopathy, R. Publication internationale « Development of a Novel Adsorbent Prepared from Dredging Sediment for Effective Removal of Dye in Aqueous Solutions». *Appl. Sci.* (2021), 11, 10722 <https://doi.org/10.3390/app112210722>. **(Publié le 13 Novembre 2021)**.

[3] **Hadj-Otmane, C.**, Ouakouak, A., Touahra, F., Grabi, H., Martín, J., Bilal, Muhammad. Publication internationale « Date Palm Petiole–derived Biochar: Effect of Pyrolysis Temperature and Adsorption Properties of Hazardous Cationic Dye from Water». *Biomass Conversion and Biorefinery*, Springer Nature, (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03191-9>. **(Publié le 27 Juillet 2022)**.

12 Communications Internationales

[1] **Hadj-Otmane Ch.**, Assami Z., Youcef S., Ouakouak A., Youcef L. «Agricultural Waste Based Biochar for Heavy Metals Adsorption: Preparation Characterization and Understanding of Adsorption Proprieties». Communication internationale WREIANA 2019.Sousse, Tunisie. **25-27 Mars 2019**.

[2] Ouakouak Abdelkader., **Hadj-Otmane Chahinez.**, Youcef Leila., Hai Nguyen Tran. «Production of Biochar from Palm Wastes and its Application for Dyes Adsorption in Single and Binary Systems». 4ème symposium international sur les matériaux et le développement durable. Boumerdes, Algérie. **12-14 Novembre 2019**.

[3] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Youcef Leila., Hai Nguyen Tran. « Synthesis and Characterization of Biochar from Agricultural Wastes: Application for Cationic Dye Removal in Aqueous Medium ». La première

conference internationale de l'eau et le climat. Annaba, Algérie. **13-14 Novembre 2019.**

[4] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Youcef Leila., Garbi Hocine., Hai Nguyen Tran. « Removal of Cationic Dyes from Single and Binary Systems by Biochar Derived from Palm Petioles». Séminaire international sur la durabilité de l'agriculture saharienne et de l'utilisation de l'eau. EL-Oued, Algérie. **02-03 Mars 2020.**

[5] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Boudjema Nouara. Communication internationale « SARS-CoV-2 in waters and wastewaters during outbreak period: Detection of virus and possibility of using carbonaceous adsorbents in protection technologies». Le 1er Séminaire international sur l'Impact du COVID-19 sur l'Environnement. Blida, Algérie. **30-31 Décembre 2020.**

[6] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Martin Bueno Julia., Azam taufik Mohd Din., Hamdi Noureddine. « Low-cost biochar from palm wastes for the adsorption of dyes in water systems». Séminaire international en Sciences des Matériaux (Physique et chimie). Oran, Algérie. **22 Janvier 2021.**

[7] **Chahinez Hadj-Otmane**, Zahra Fedlaoui , Abdelkader Ouakouak , Julia Martin Bueno, Azam Taufik Mohd Din, Noureddine Hamdi. «Pomegranate Peel-Derived Biochar for Efficient Adsorption of Anti-inflammatory from Aqueous Solutions ». La 1ère conférence internationale sur l'Energie Durable et les Matériaux Avancés (ICSEAM'21) Ouargla, Algérie. **21-22 Avril 2021.**

[8] **Hadj-Otmane Ch**, Ouakouak A., Grabi H., Martin J., Hamdi N. « Biochars produced via one-stage pyrolysis of palm wastes: Preparation and properties ». Le Séminaire international sur la Biodiversité, Valorisation et Conservation des Ecosystèmes Urbains et Forestiers : (à l'appui du développement durable) M'sila, Algérie. **28-29 Avril 2021.**

[9] **Hadj-Otmane Chahinez.**, Fedlaoui Zahra., Touahra Fouzia., Ouakouak Abdelkader., Julia Martin Bueno., «Use of efficient biochar from pomegranate peels for adsorption of crystal violet dye from water». Le 2^{ème} Symposium International sur la Chimie des Matériaux (ISYMC 2021) Boumerdes, Algérie. **16-20 Mai 2021.**

[10] **Hadj-Otmane CH.**, Barhoumi T., Ouakouak A., Hamdi N., «Valorization of dredging sediments of Foum El Gherza dam as alternative adsorbent for organic compounds from water: characterization of sediment and adsorption

modeling». Conference international sur l'Eau et l'Energie (ICWE'21). Chlef, Algérie. **25-26 Mai 2021.**

[11] **Chahinez Hadj-Otmane.**, Dhirar Bensalem., Sabrine Boucetta., Abdelkader Ouakouak., Hocine Grabi., Syafiuddin Achmad. « Magnetic biochar derived from palm wastes with high magnetic separation efficiency for organic acids removal from water media». Le 1^{er} Séminaire International sur la Pollution, la Santé, l'Environnement et la Biosurveillance (SIPSEB'21). Skikda, Algérie. **27-28 décembre 2021.**

[12] **Chahinez Hadj-Otmane.** «as part of the celebration of world water day under the theme of groundwater, making invisible visible ». Participation à la journée mondiale de l'eau, Tunis, Tunisie. **22 Mars 2022.**

07 Communications nationales

[1] **Hadj-Otmane Chahinez.** « on the methodology for developing a doctoral thesis and the publication of a scientific article in indexed journal». Participation à la conférence doctorale, Biskra, Algérie. **16-17 Février 2020.**

[2] **Hadj-Otmane Chahinez,** Ouakouak Abdelkader., Youcef Leila., Garbi Hocine., Hamdi Nouredine. . «Synthesis of Biochar from Agricultural Wastes, Application for Water Decoloration». Le colloque maghrébin sur l'Eau et l'Environnement en Zones Arides et Semi-arides (cmeezasa'2021) Biskra, Algérie. **22-23 Mars 2021.**

[3] **Hadj-otmane Chahinez.,** Grabi Hocine., Ouakouak Abdelkader., Touahra Fouzia. « Production of biochar from palm petioles as efficient and regenerable adsorbent for removal of crystal violet dye from aqueous solution». Séminaire National sur les Nouvelles Technologies de Traitement de l'Eau en Algérie (SNNTTE20). Tizi Ouzou, Algérie. **08-09 décembre 2021.**

[4] Naima Azri., Ammar Fadel., Rachid Chebbi., **Chahinez Hadj-Otmane.,** Abdelkader Ouakouak. «Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption (Diclofénac) sur un biochar préparé à partir des noyaux d'Elaegnus Angustifolia». Journées d'Etudes sur les Phénomènes de Séparation, Matériaux et Bio-matériaux, Biskra, Algérie. **08-09 décembre 2021.**

[5] Azri Naima., Fadel Ammar., Chebbi Rachid., **Hadj-Otmane Chahinez.,** Ouakouak Abdelkader., « Uptake of ibuprofen using activated biochar syntheses from

pepper stem». La 1^{ère} Conférence Virtuelle Nationale sur les Procédés Chimiques et le Génie Environnemental (NVCCPEE 2021). Biskra, Algérie. **15-16 décembre 2021.**

[6] Bensalem Dhirar., **Hadj-Otmane Chahinez.**, Ouakouak Abdelkader., Touahra Fouzia., Julia Martin bueno. « Effective removal of toxic chromium from water by peanut shells-derived biochar prepared in single-step pyrolysis». Le 1^{er} Séminaire National sur la Chimie Verte et les Produits Naturels (GCNP'22). El-Oued, Algérie. **14-15 Mars 2022.**

[7] Bensalem Dhirar., Ouakouak Abdelkader., **Hadj-Otmane Chahinez.**, Khechai Mohamed., Julia Martin bueno. « Biochar based separable beads adsorbent for Cd (II) removal from water: kinetic and reusability studies». Le 1^{er} Séminaire National sur la gestion durable des ressources en eau et la valorisation des sous-produits (GDRE-VSP2022). Alger, Algérie. **14-15 Novembre 2022.**

Table des Matières

Dédicace	
Remerciement.....	
Résumé.....	
Production scientifique.....	
Table des Matières	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Historique des palmiers dattiers à Biskra- Algérie.....	4
Contexte sur les pétioles de palmiers dans la willaya de Biskra-Algérie	5
Partie A : Rappels Bibliographique.....	
I. Introduction	6
I.1 Les matériaux adsorbants carbonés.....	6
I.1.1 Définition des biosorbants, des biochars et des charbons actifs	6
I.2 Définition d'un précurseur	7
I.2.1 Types des précurseurs	7
I.2.1.1 Précurseurs naturels	7
I.2.1.2 Précurseurs synthétiques.....	8
I.3 Propriétés physico-chimiques des biochars.....	8
I.3.1 Propriétés physiques	8
I.3.2 Propriétés chimiques	10
I.3.2.1 Les groupements acides.....	10
I.3.2.2 Les groupements basiques	11
I.4 Utilisation des Biochars	11
I.4.1 Traitement des eaux	12
I.4.2 Alimentation	12
I.4.3 Divers.....	13
I.5. Préparation des biochars à base de biomatériaux	13
I.5.1 Processus physique (la pyrolyse).....	13

I.5.2	Processus Chimique	15
I.6	Régénération des Biochars	16
I.6.1	Régénération physique (thermique)	17
I.6.2	Régénération chimique	18
I.6.3	Régénération électro-chimique	18
I.6.4	Régénération Biologique	19
I.6.5	Autres procédés	20
I.6.5.1	Régénération à la vapeur d'eau	20
I.6.5.2	Régénération par oxydation avancée	20
I.6.5.3	Régénération par tirage au vide	20
I.7	Critères de sélection d'un adsorbant	20
I.8	Fonctions de surface	22
II.	Les colorants synthétiques	23
II.1	Classification des colorants	24
II.1.1	Classification chimique	24
II.1.1.1	Colorants azoïques	24
II.1.1.2	Colorants anthraquinoniques	25
II.1.1.3	Colorants de triphénylméthane	25
II.1.1.4	Colorants indigoïdes	26
II.1.2	Classification tinctoriale	26
II.1.2.1	Colorants anioniques et cationiques	27
II.1.2.2	Colorants à mordants	27
II.1.2.3	Colorants réactifs	27
II.1.2.4	Colorants directs	28
II.1.2.5	Colorants de cuve	29
II.1.2.6	Colorants dispersés	29
II.1.2.7	Pigments	29
II.2	Présence des colorants dans les eaux	30
II.3	Danger des colorants sur l'environnement	31
II.3.1	Dangers évidents	31
II.3.2	Dangers à long terme	31
II.4	Techniques de décontamination des colorants	31
II.4.1	Procédés biologiques	31

II.4.2	Procédés physiques	31
II.4.3	Procédés chimiques.....	32
II.4.3.1	Les différents procédés d'oxydation avancée.....	32
II.5	Caractéristiques des colorants utilisés.....	32
II.5.1	Colorant Violet de cristal	32
II.5.2	Colorant Bleu de Méthylène	32
II.5.3	Colorant Orange de méthyle	32
II.5.4	Colorant Vert brillant.....	33
III.	Adsorption des colorants par les biochars	34
III.1	Généralité sur l'adsorption	34
III.2	Nature de l'adsorption.....	34
III.2.1	Adsorption physique (physisorption).....	34
III.2.2	Adsorption chimique (chimisorption).....	35
III.3	Description du mécanisme d'adsorption	35
III.4	Facteurs influençant l'adsorption	36
III.4.1	Nature, surface spécifique et porosité de l'adsorbant	36
III.4.2	pH.....	36
III.4.3.	Température	37
III.4.4	Nature de l'adsorbat.....	37
III.4.5	Polarité	37
III.4.6	Nature des groupements fonctionnels.....	37
III.4.7	Temps de contact, concentration d'adsorbat.....	37
III.5	Capacité d'adsorption.....	38
III.6	Cinétique d'adsorption en système batch.....	38
III.6.1	Modèle de pseudo-premier-ordre (Lagergren).....	38
III.6.2	Modèle de pseudo-second-ordre	39
III.6.3	Modèle d'Elovich.....	39
III.6.4	Modèle d'Avrami.....	40
III.7	Isothermes d'adsorption	40
III.7.1	Classification des isothermes d'adsorption.....	41
III.7.1.1	Classification de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (1938).....	41
III.7.1.2	Classification de Giles et al (1974).....	42
III.8	Modélisation des isothermes	44

III.8.1	Modèle d'isotherme de Langmuir.....	44
III.8.2	Modèle d'isotherme de Freundlich	45
III.8.3	Modèle d'isotherme de Liu.....	45
III.8.4	Modèle d'isotherme de Redlich-Peterson.....	46
III.9	Validation des isothermes	46
III.9.1	Coefficient de corrélation (R ²).....	47
III.9.2	Somme des erreurs au carré (SSE).....	47
III.9.3	Test du chi carré non linéaire (χ^2)	47
III.9.4	Racine d'erreur quadratique moyenne (RMSE).....	47
III.10	Etude thermodynamique.....	48
III.11	Conclusion.....	50
Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux		
IV.	Introduction.....	51
IV.1	Protocole expérimental.....	51
IV.1.1	Préparation de la biomasse.....	51
IV.1.2	Pyrolyse de la biomasse	52
IV.1.2.1	Lavage, séchage et stockage des PP-biochars	53
IV.1.3	Préparation d'un charbon magnétique	54
IV.1.3.1	Lavage, séchage et stockage des charbons modifiés	56
IV.1.4	Préparation des solutions mères des différents colorants	56
IV.1.4.1	Préparation des solutions d'étalonnage	57
IV.2	Outils expérimentaux	58
IV.2.1	Four à moufle.....	58
IV.2.2	Réactifs	59
IV.2.3	Milieu de dilution.....	60
IV.2.3.1	Eau distillée	60
IV.2.4	pH- mètre	61
IV.2.5	Balance électronique.....	61
IV.2.6	Banc d'agitation magnétique	62
IV.2.7	Pompe à vide.....	63
IV.2.8	Spectrophotomètre UV-Visible	63
IV.3	Techniques d'analyses des charbons préparés	64
IV.3.1	Analyse par microscopie électronique à balayage MEB, couplé à la spectroscopie d'analyse élémentaire EDS	65

IV.3.2	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	66
IV.3.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	67
IV.3.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	68
IV.3.4.1	Analyse thermogravimétrique différentielle (DTG).....	69
IV.3.5	Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.....	69
IV.3.5.1	Mesure des autres propriétés texturales.....	70
IV.3.6	Analyse par spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS).....	72
IV.3.7	pH du point de la charge nulle pHPCN	73
IV.4	Description des essais d'adsorption en Batch	74
IV.4.1	L'effet du temps sur l'adsorption des colorants (la cinétique)	74
IV.4.2	L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (L'isotherme).....	75
IV.4.3	L'effet de pH sur l'adsorption des colorants.....	76
IV.4.4	L'effet de la température sur l'adsorption des colorants (thermodynamique)	77
IV.4.5	L'Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	78
IV.4.6	Régénération des charbons	78
IV.4.7	Principe du système binaire	79
IV.5	Conclusion.....	81
Partie C : Résultats et discussions		
V.	Introduction.....	82
V.1	Caractérisation des différents adsorbants préparés à partir des pétioles des palmiers	82
V.1.1	Rendements.....	82
V.1.2	Spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	84
V.1.2.1	Biochars de PP.....	84
V.1.2.2	Biochars magnétiques.....	85
V.1.3	Microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'analyse élémentaire (MEB-EDS)	86
V.1.3.1	Biochars de PP.....	86
V.1.3.2	Biochars magnétiques.....	88
V.1.4	Diffraction des rayons X (DRX)	89
V.1.5	Structure poreuse des charbons par la méthode de Breuner, Emet et Teller (BET)	89

V.1.5.1	Biochars de PP	89
V.1.6	Détermination du pH de point de charge nulle (pH _{pcn})	91
V.1.6.1	Biochars de PP	91
V.1.7	Spectres photo--électronique à rayonnement X (XPS)	93
V.1.7.1	Biochars de PP	93
V.1.8	Analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle des adsorbants préparés (ATG/DTG)	95
V.1.8.1	Biochar de PP	95
VI.	Adsorption des colorants par les biochars de PP en système batch	97
VI.1	Cinétique d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	97
VI.1.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	98
VI.2	Isotherme d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	100
VI.2.1	Modélisation d'isotherme d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	101
VI.3	Effet de pH sur l'adsorption de cristal violet (CV) par le PP-700	103
VI.4	Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet (CV) par le PP-700	104
VI.4.1	Calcul des paramètres thermodynamiques du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	105
VI.5	Effet de la force ionique sur adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700	107
VI.6	Régénération du biochar PP-700	108
VI.7	Cinétique d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars	109
VI.7.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant bleu de Méthylène (MB) par les 03 PP-biochars	110
VI.8	Isotherme d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars	112
VI.8.1	Modélisation d'isotherme d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars	115
VI.9	Effet de la cinétique en système Binaire	116
VI.9.1	Etude cinétique du mélange du cristal violet (CV) et du méthylène bleu (MB)	116
VI.9.1.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et MB	117

VI.9.2	Etude de la cinétique du Mélange du cristal violet (CV) et du vert brillant (VB)	119
VI.9.2.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et VB.....	120
VI.9.3	Etude de la cinétique du Mélange du cristal violet (CV) et du méthyle orange (MO)	122
VI.9.3.1	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et MO.....	123
VI.10	Optimisation d'élimination du colorant Méthylène bleu (MB) par le biochar modifié MB-600	125
VI.10.1	Généralité sur le Minitab 17.....	125
VI.10.2	Les plans d'expériences	125
VI.10.2.1	Description de la méthode de Taguchi (PT).....	126
VI.10.2.2	Conception du plan d'expérience par la méthode de Taguchi (PT).....	126
VI.10.3	Analyse statistique des résultats	127
VI.10.3.1	Diagramme des effets principaux	127
VI.11	Conclusion	128
	Conclusion Générale.....	130
	Références.....	134

Liste des figures

Figure I.1. Représentation structurale du charbon.....	9
Figure I.2. La structure poreuse du charbon	10
Figure I.3. Les groupes fonctionnels de type acide	11
Figure I.4. Les groupes fonctionnels de type basique.....	11
Figure I.5. Schéma descriptif de la fabrication du biochar par le procédé physique..	14
Figure I.6. Schéma descriptif de la fabrication du charbon actif par le procédé chimique.....	16
Figure I.7. Différentes techniques de régénération du charbon dans le procédé d'adsorption	17
Figure II.1. Structure de certains colorants azoïques.....	24
Figure II.2. Structures de quelques colorants anthraquinoniques.....	25
Figure II.3. Structures de quelques colorants de triphénylméthane	26
Figure II.4. Structures des Colorants indigoïdes	26
Figure II.5. Structures de différents colorants réactifs	28
Figure II.6. Structures de différents colorants directs	28
Figure III.1. Différentes étapes d'adsorption d'un soluté par un adsorbant	36
Figure III.2. Classification des isothermes d'adsorption selon B.E.T.....	42
Figure III.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al 1974	44
Figure III.4. Schéma descriptif du phénomène thermodynamique d'adsorption	48
Figure IV.1. Pétioles des palmiers dattiers (photo au laboratoire LARHYSS).	51
Figure IV.2. Différentes étapes de préparation de la biomasse à partir de pétiole de palmier dattier. [(A) : Couper le pétiole en petits morceaux, (B) : Broyage de la biomasse, (C) : Tamisage de la biomasse, (D) : stockage de la biomasse].....	52
Figure IV.3. Matériel de pyrolyse, [(a) : Creusets en porcelaine, (b) : Four à moufle].	53
Figure IV.4. Biochar des palmiers dattiers après séchage.	54
Figure IV.5. Préparation d'un charbon magnétique par co-précipitation du Fe ₃ O ₄ . ..	55
Figure IV.6. Mode de la filtration du charbon modifié à l'air libre.....	55
Figure IV.7. Différentes étapes de préparation du charbon MP-600, [(a) : lavage du charbon, (b) : charbon après séchage, (c) : broyage].	56
Figure IV.8. Les différents colorants préparés sous agitations magnétiques.....	57

Figure IV.9. Solutions étalons d'Orange de méthyle et violet de cristal.	57
Figure IV.10. Courbes d'étalonnage des différents colorants utilisés.	58
Figure IV.11. Four à moufle DAIHAN SCIENTIFIC (laboratoire LARHYSS).	59
Figure IV.12. Eau distillée DEMI-WATER.	60
Figure IV.13. Calibrage du pH-mètre INOLAB WTW 7310P disponible au laboratoire LARHYSS.	61
Figure IV.14. Balance analytique du modèle Denver instrument PI-214.3.	62
Figure IV.15. Différents agitateurs magnétiques chauffants utilisés.	63
Figure IV.16. Système de filtration des solutions préparés par la pompe à vide FAITHFUL de type GM-0.5.	63
Figure IV.17. Spectrophotomètre du modèle SP-3000 Plus.	64
Figure IV.18. Appareil d'analyse électronique à balayage (MEB) du modèle VEGA3 TESCAN.	65
Figure IV.19. Spectroscopie d'analyse élémentaire (EDS) du modèle CRESSINGTON SPUTTER COATER (108 AUTO).	66
Figure IV.20. Diffractomètre à rayons X du modèle Bruker D8 ADVANCE ECO (Université de Biskra).	67
Figure IV.21. Spectrophotomètre de type LAVALLAB (SPECAC) avec pression hydraulique (Université de Biskra).	68
Figure IV.22. Analyseur thermogravimétrique (TA-instruments-Q600) (Université de Sétif).	69
Figure IV.23. Spectroscopie photo-électronique à rayonnement X de type Kratos Axis Ultra.	73
Figure IV.24. Essai de la cinétique d'adsorption du CV par biochar PP-700.	75
Figure IV.25. Essai d'isotherme d'adsorption de CV par biochar PP-700.	76
Figure IV.26. Effet du pH sur le CV par biochar PP-700.	71
Figure IV.27. Etapes de préparation de test de cinétique d'un système binaire entre le CV et MB avec une concentration de 30mg/L.	81
Figure V.1. Rendements de pyrolyse à différentes températures.	83
Figure V.2. Spectres infrarouges des différents échantillons de biochar PP.	84
Figure V.3. Spectres infrarouges de biochars magnétiques MB avant et après adsorption.	85
Figure V.4. Images de MEB des différents échantillons de biochars.	86
Figure V.5. Spectres d'EDS des différents biochars de PP.	87

Figure V.6. Images de MEB des biochars magnétiques préparés (MBSO4 et MBCL2).....	88
Figure V.7. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) du biochar PP-600 et de deux Biochars magnétiques (MBSO4 et MBCL2).	89
Figure V.8. Isothermes d'adsorption-désorption N2 de biochars de PP à différentes températures de pyrolyse.	90
Figure V.9. Valeurs des Phpcn des différents biochars de PP à différentes températures de pyrolyses.....	92
Figure V.10. Spectres de XPS de PP-biochars ((a) : PP-600 et (b) : PP-700).....	93
Figure V.11. Spectres d'XPS de PP-600 et PP-700, [(a) : C 1S, (b) : O 1S].....	95
Figure V.12. Analyses thermogravimétrique ((a) : ATG) et thermogravimétrique différentielle ((b) : DTG).	96
Figure VI.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant CV qt(mg/g) par le biochar PP-700, (b) : le rendement R(%) et capacité d'adsorption (mg/g)].	98
Figure VI.2. [(a) : Modèles de la cinétique d'adsorption (PPO et PSO), (b) : les modèles de la cinétique d'adsorption (Elovich et empirique d'Avrami) pour l'adsorption du CV par le PP-700].....	99
Figure VI.3. [(a) : Effet d'isotherme d'adsorption du colorant CV sur le PP-700, (b) : Rendement d'isotherme d'adsorption du CV sur PP-700].	101
Figure VI.4. Modèles d'isotherme d'adsorption du CV sur PP-700.	102
Figure VI.5. [(a) : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du CV par le PP-700, (b) : Rendement d'adsorption du CV par le PP-700 en fonction de pH initial de la solution.]	104
Figure VI.6. Isothermes d'adsorption du CV par le PP-700 à différentes températures de solution.....	105
Figure VI.7. Graphe de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du colorant CV par le PP-700.....	106
Figure VI.8. Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption du CV par le PP-700.....	107
Figure VI.9. Cycles d'adsorption, désorption et réutilisabilité de PP-700.	108
Figure VI.10. [(a) : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant MB qt (mg/g) par les 03 biochars préparés, (b) : le rendement d'élimination du colorant MB R(%) et la capacité d'adsorption maximale Qmax (mg/g)]......	110

Figure VI.11. Modèles d'ajustement (PPO, PSO, Elovich et Avrami) de la cinétique d'adsorption du colorant MB par les 03 biochars préparés (PP-500, PP-600 et PP-800).	111
Figure VI.12. [(a) : Isotherme d'adsorption du colorant MB sur les 03 PP-biochars préparés, (b), (c) et (d) : Rendement d'adsorption du MB sur PP-500, PP-600 et PP-800, respectivement].	114
Figure VI.13. Modèles d'isotherme d'adsorption du MB par les 03 biochars préparés (PP-500, PP-600 et PP-800).	116
Figure VI.14. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MB) par le PP-700.	117
Figure VI.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700.	118
Figure VI.16. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et VB) par le PP-700.	120
Figure VI.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et VB) par le PP-700.	121
Figure VI.18. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MO) par le PP-700.	123
Figure VI.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MO) par le PP-700.	124
Figure VI.20. Diagramme des effets principaux de l'adsorption du MB par le MB-600.	128

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différents types des pores d'un charbon selon I.U.C.P.A.....	8
Tableau I.2. Les différents types de pyrolyse.....	13
Tableau II.1. Seuils des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile en Algérie.....	29
Tableau II.2. Les caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés.	32
Tableau III.1. Différences des propriétés entre la physisorption et la chimisorption.	34
Tableau IV.1. Principaux facteurs affectant le processus de pyrolyse.	53
Tableau IV.2. Réactifs utilisés dans différents manipulations préparés.....	60
Tableau V.1. Rendements de l'activation physique des différents biochar PP.	83
Tableau V.2. Principaux éléments issus de l'analyse EDS des biochars de PP.	88
Tableau V.3. Paramètres texturaux des différents biochars PP.	91
Tableau VI.1. Paramètres de la cinétique d'adsorption du colorant CV par le PP-700.	99
Tableau VI.2. Paramètres d'isotherme d'adsorption du CV sur le PP-700.....	102
Tableau VI.3. Paramètres Thermodynamiques d'adsorption du colorant CV par le PP-700.....	106
Tableau VI.4. Paramètres de la régénération du CV par PP-700 pour les deux concentrations initiales.....	109
Tableau VI.5. Paramètres de la cinétique d'adsorption du colorant MB par les 03 PP-biochars (PP-500, PP-600 et PP-800)	111
Tableau VI.6. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700.	118
Tableau VI.7. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et VB) par le PP-700.	121
Tableau VI.8. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MO) par le PP-700.	124
Tableau VI.9. Conception du plan d'expérience orthogonal L9 de la méthode de Taguchi des tests d'adsorption du colorant MB par le MB-600.....	127

Nomenclature

Symboles des adsorbants

PP-500	Biochar de pétiole de palmier à la température de pyrolyse 500°C
PP-600	Biochar de pétiole de palmier à la température de pyrolyse 600°C
PP-700	Biochar de pétiole de palmier à la température de pyrolyse 700°C
PP-800	Biochar de pétiole de palmier à la température de pyrolyse 800°C
MB-600	Biochar modifié à la température de pyrolyse 600°C

Symboles des analyses de caractérisation

IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
XPS	Spectroscopie de photoélectron
ATG-DTG	Thermogravimétrie et thermogravimétrie différentielle
DRX	Diffraction des rayons X
BET	Analyse textural par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller pour le calcul de la surface spécifique
MEB-EDS	Microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie d'analyse élémentaire
pHpcn	PH à point charge nulle

Symboles des réactifs chimiques et des colorants

FeCl₂	Chlorure ferreux
FeCl₃	Chlorure ferrique
FeSO₄	Sulfate de fer
HCl	Chlorure d'hydrogène
NaOH	Hydroxyde de sodium
CV	Cristal violet
MB	Bleu de méthylène
VB	Vert brillant
MO	Orange de méthyle

Symboles de la capacité d'adsorption

Qt (mg/g)	Capacité d'adsorption à un instant t
Qe (mg/g)	Capacité d'adsorption à l'équilibre
Qmax (mg/g)	Capacité d'adsorption maximale
C0 (mg/L)	Concentration initiale du colorant
Ce (mg/L)	Concentration à l'équilibre du colorant
V (L)	Volume de la solution
M (kg)	Masse de l'adsorbant

Symboles des modèles de tests d'adsorption

PPO	Pseudo-premier ordre
------------	----------------------

PSO	Pseudo-second ordre
R²	Coefficient de corrélation
R²_{adj}	Coefficient de corrélation ajusté
SD	Ecart-type résiduel
SSE	Somme des erreurs au carré
χ²	Chi carré non linéaire
T (min)	Temps de contact
α (mmol/g.min)	Taux initial du processus d'adsorption
β (g/mmol)	Constante de désorption de ce processus
n_A	Ordre d'adsorption fractionnaire
RMSE	Racine d'erreur quadratique moyenne
ΔG° (KJ/mol)	Energie libre
ΔH° (KJ/mol)	Variation d'enthalpie
ΔS° (J/mol.K)	Variation d'entropie
R	Constante du gaz parfait universelle 8.314 J / mol.K
K_c	Constante d'équilibre thermodynamique

Symboles des éléments chimiques

O₂	Oxygène dissous
N₂	Diazote
CO	Monoxyde de carbone
CO₂	Dioxyde de carbone
H	Hydrogène
N	Azote
O	Oxygène
Fe	Fer

Symboles grecques

Ø	Diamètre en nm
ε	Absorptivité molaire
λ	Longueur d'onde du faisceau de rayon X
Θ	Angle entre le faisceau incident et le réseau de plan

Symbole de la surface spécifique

S_{BET} (m²/g)	Surface BET (Brunauer, Emmett et teller).
S_{Lang} (m²/g)	Surface de Langmuir
S_{ext} (m²/g)	Surface externe du matériau.
V_{mic} (cm³/g)	Volume des micropores du matériau.
V_{tot} (cm³/g)	Volume total des pores du matériau.
P/P₀	Pression relative
L₀ (nm)	Diamètre moyen des pores du matériau.
E₀ (kJ/ mol)	Energie d'adsorption caractéristique.

Autres symboles

N	Ordre de diffraction (nombre entier)
D	Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.
pH	Potentiel hydrogène
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
T (°C, K)	Température en degré Celsius et en Kelvin
UICPA	Union internationale de chimie pure et appliquée

Introduction Générale

Introduction générale

Notre monde assiste aujourd'hui à une révolution dans le développement de l'utilisation des déchets agricoles. Pour produire des matériaux absorbants comme alternatives moins coûteuses, utilisés dans le traitement de l'eau en général et des eaux industrielles en particulier [1]. Ce qui représente un problème majeur de pollution de l'environnement, qui crée une tension constante pour les spécialistes du domaine de traitement de l'eau. Ils recherchent un matériau adsorbant naturel, efficace et durable, qui contribuera à mettre fin au problème de la pollution de l'eau.

Matériaux adsorbants sont préparés à partir de déchets agro-alimentaires ou végétaux tels que coques de noix de coco, coques d'amandes, noyaux d'olives, noyaux des dattes, tiges de poivre, tiges de canne, épis de maïs, pelures de banane, pelures de pomme de terre, sciure de boisetc. Grâce à deux méthodes d'activation physique ou chimique [2]. L'activation physique est basée sur la pyrolyse de la biomasse sélectionnée dans un environnement pauvre en oxygène à des températures élevées comprises entre 400 et 1000 °C dans une période de temps spécifiée. Ces deux exigences dépendent de la nature de la biomasse et des propriétés texturales et structurales requises pour l'adsorbant produit [3]. Par contre, l'activation chimique nécessite deux étapes, la pyrolyse de la biomasse et l'imprégnation du matériau dans un réactif chimique (Sel, acide ou base) pour produire un charbon activé [4].

Les effluents industriels représentent une préoccupation environnementale majeure, car ils contiennent un pourcentage élevé de produits chimiques nocifs qui menacent la vie humaine et l'environnement aquatique, perturbent de l'écosystème et affectent la biodiversité. En outre, environ 4 % de l'eau potable est exploitée uniquement dans l'industrie de l'habillement. Ce qui détourne à son tour entre 17 % et 20% de l'eau contaminée par des colorants [5], qui nécessite un traitement efficace avant d'être rejetée dans la nature.

Les colorants textiles sont les premiers responsables de la pollution de l'eau dans le monde, à cause de ses compositions chimiques dangereuses et nocives. Ils sont abondants et devraient encore augmenter, puisque le nombre de colorants a atteint environ 100 000 selon les statistiques de 2021 [6], ils sont divisés en plus de 11

classes. Avec un taux de production supérieur à 800 000 tonnes par an [7] et plus de 200 000 tonnes de colorants sont rejetées dans l'environnement sans passé par un traitement efficace [8].

Les effluents industriels textiles sont traités selon plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques. Les processus physiques comprennent l'adsorption, l'échange d'ions et les membranes. Mais l'oxydation, la coagulation chimique et l'électrocoagulation font partie des processus chimiques. Ensuite, les techniques biologiques sont des processus aérobies et anaérobies [9].

L'adsorption est un traitement avancé largement utilisé pour l'élimination des colorants [10]. Son efficacité a été prouvée dans de nombreuses études grâce à ses propriétés distinctives, sa conception simple, sa facilité d'utilisation, sa flexibilité, sa rentabilité et son rendement élevé. De plus, il est recyclable et respectueux de l'environnement [11]. Auparavant, le processus d'adsorption se limitait uniquement à l'utilisation de charbon actif commercialisé coûteux. Mais avec le développement de cette méthode, des alternatives basées sur des précurseurs locaux peu coûteux et dotés d'excellentes propriétés sont prêtes à être utilisées comme adsorbants non conventionnels [12].

Pour cette raison, ce travail présente un double intérêt environnemental, qui est de préparer des adsorbants efficaces et peu coûteux, d'origine naturelle et issus de précurseurs locaux des déchets agricoles, à savoir les résidus du palmier dattier (pétiotes des palmiers). Parallèlement, le traitement de la pollution des colorants par adsorption sur différents adsorbants préparés dans un système simple et binaire en mode discontinue. Les adsorbants préparés sont les biochars à différentes températures de pyrolyse comprise entre 500 et 800°C (PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800) et le charbon modifiée MB-600.

Cette thèse est divisée en 3 parties essentielles, après l'introduction générale et l'historique des palmiers dattiers à Biskra, Algérie. La partie A est un rappel bibliographique particulier des 03 points suivants :

Le premier point présente une théorie basique sur les matériaux adsorbants carbonés, leurs propriétés texturales et structurales, ainsi que leurs différentes méthodes de préparation.

Le deuxième point traite de l'origine des colorants synthétiques et de leurs classifications, ainsi que de leur disponibilité dans l'eau et de leur dangerosité nocive pour l'environnement. Les colorants utilisés dans cette étude sont également discutés en détail.

Le troisième point est un aperçu du procédé d'élimination étudié dans ce travail qui est l'adsorption de colorants. Sans oublier de passer en revue l'aspect théorique de l'adsorption.

La partie B est la partie qui relie le rappel bibliographique aux résultats expérimentaux. Elle s'attache à présenter les systèmes étudiés et les outils expérimentaux utilisés.

La partie C est la section consacrée aux résultats expérimentaux, et se divise en 3 points principaux :

Le premier point représente les résultats de la caractérisation physique et chimique des différents matériaux adsorbants préparés dans ce travail.

Le deuxième point explique les résultats expérimentaux obtenus à partir de différents tests du procédé d'adsorption pour les systèmes étudiés (simples et binaires) en mode discontinu (batch) sur les adsorbants préparés avec leurs modélisations. De plus, l'optimisation de l'adsorption du colorant par le biochar magnétique MB-600 en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été présentée.

Enfin, ce travail s'est terminé par une conclusion générale et quelques perspectives, qui soutiennent l'utilisation de ces résidus de palmiers dans l'industrie de préparation du charbon.

Les palmiers dattiers à Biskra

Historique des palmiers dattiers à Biskra- Algérie

Le palmier dattier est également connu sous le nom de « Phoenix Dactylifera » créée par Linné en 1734, dont le Phoenix est dérivé du nom dattier en grec et dactylifera est dérivé de dactylus en latin qui signifie le doigt en raison de la forme de ce fruit et peut être allongé, oblong ou arrondi [13].

L'Algérie se classe quatrième parmi les cinq pays qui produisent le plus grand nombre de dattes au monde. En raison du climat méditerranéen, il convient à la culture des palmiers [14]. Si bien que, la willaya de Biskra qui est située à 425 km au sud-est de la capitale d'Alger, représente la plus grande part dans la production de dattes avec 39% de la production totale du pays, avec différents types allant jusqu'à 300 variétés seulement dans cette willaya et 940 variétés divisées dans le pays entier [15].

Cependant, la willaya de Biskra alloue une superficie de 44 050 hectares à la production de dattes. Avec un nombre total de palmiers est d'environ 4 448 867 arbres dont 4 360 000 arbres en rapport, pour l'année 2020 [16]. Où 300 variétés sont classées en 03 catégories principales qui sont les suivantes: deglet noir (Dattes fines) 2 705 000 arbres en rapport, Ghers et analogues (Dattes molles) 559 000 arbres en rapport et Degla Beida et analogues (Dattes sèches) 1 096 000 arbres en rapport.

Ensuite, la production totale de dattes dans la willaya peut atteindre 4 769 287 (qx) avec un rendement de 109.4 kg/arbre, avec 3 008 000 (qx) et 113.9 kg/arbre pour deglet noir uniquement qui représente 62% de la production des dattes dans la willaya. Pour Ghers et analogues, la quantité produite est estimée environ 600 000 (qx) avec un rendement de 107.3kg/arbre et pour Degla Beida et analogues, la production est de 1 089 287 (qx) avec un rendement de 0.6 kg/arbre selon les statistiques ITDAS de Biskra 2020[16].

En décembre 2022, le ministre du Commerce et de la Promotion des exportations, Kamel Rezig a annoncé que l'exportation des dattes a atteint les 54 000 tonnes avec un montant d'environ 49 millions de dollars pour les 09 mois de l'année 2022. Ainsi, elle est classée en 7^{ème} place pour les exportateurs des dattes au monde. La variété la plus exportée c'est Deglet Nour de la région de Biskra [17].

En outre, la Deglet Nour est classée en 2^{ème} place dans l'exportation des produits Algériens après les hydrocarbures, cette variété est très populaire partout dans le monde [18].

Contexte sur les pétioles de palmiers dans la willaya de Biskra- Algérie

Le palmier dattier est une source naturelle de la matière première qui est utilisée dans de nombreux domaines industriels à partir de la valorisation de ces principaux éléments. En commençant par, les noyaux des dattes, les tiges de dattes, les fibres et les différents types de bois tels que les pétioles, rachis, folioles, épines, les troncs et les grappes [19]. Ces éléments sont utilisés dans la fermentation microbiologique des dattes communes, le compostage, la menuiserie, bois de chauffage, l'industrie de papier, la fabrication de couffins et de chapeaux et bien d'autres [19].

De plus, le pétiole est connu en arabe familier sous le nom « cornaf » c'est une partie très dure située après l'épine dans une palme. Son diamètre longitudinal égal 30 cm et sa longueur varie entre 25 et 50 cm, selon le type de palmier. Son rôle premier est de protéger le tronc contre les endommagements extérieurs causés par les animaux ou le climat [20]. Ses domaines d'utilisation sont multiples, dont certains sont la construction, la décoration, l'artisanat, le lavage des vêtements et de la laine, le ponçage, la poudre à cheveux [21] et aussi comme adsorbant dans l'industrie de textile pour éliminer les colorants synthétiques c'est le cas de notre étude.

Les déchets des pétioles sont estimés à 49 063 tonnes par an pour l'année 2015. Soit une moyenne de 24 pétioles par palmier par an dans la willaya de Biskra. Ces déchets représentent 24% du total des déchets annuels du palmier dattier entier [20]. Cette grande quantité est rejetée dans l'environnement ce qui est une préoccupation environnementale et en même temps un trésor très efficace après carbonisation pour traiter les eaux industrielles polluées. Cela nécessite de chercher une solution à cette énorme quantité et de la présenter comme une alternative économique et respectueuse de l'environnement en échange de la suppression de l'achat de charbon actif à des prix exorbitants [22].

Partie A : Rappels Bibliographique

Partie A : Rappels Bibliographique

I. Introduction

Ces rappels bibliographiques sont consacrés à connaître l'importance des matériaux adsorbants carbonés dans l'élimination des colorants par le procédé d'adsorption cette partie doit être divisé en 03 points essentiels qui sont les suivants :

Le premier point, contient une théorie basique sur les matériaux adsorbants carbonés, leurs définitions, leurs types, leurs propriétés physico-chimiques et leurs utilisations dans les différents domaines. Ainsi que, leurs préparations par les deux méthodes physique et chimique. A la fin, les différents critères de choix d'un adsorbant pour le traitement des eaux.

Le deuxième point, se parle sur les colorants et leurs classifications, leurs présences dans l'eau avec leurs dangers environnementaux. Et aussi, les caractéristiques des 04 colorants utilisés dans cette étude.

Le dernier point, donne une généralité globale sur le processus de traitement étudié dans ce travail qui est l'adsorption, ces 02 types et son mécanisme, les facteurs qui influent le processus. A la fin, la démonstration de la capacité d'adsorption ainsi que des différents modèles des différents tests d'adsorption.

I.1 Les matériaux adsorbants carbonés

I.1.1 Définition des biosorbants, des biochars et des charbons actifs

Tout d'abord, les biosorbants sont des biomatériaux issus de déchets agricoles, de déchets animaux et de déchets industriels qui possèdent des propriétés importantes qui améliorent leurs performances pendant l'adsorption des polluants. Les biosorbants sont divisé en deux catégories : les biosorbants aquatique de nature animales ou végétales tels que : cosses de riz et bagasse de canne à sucre, les algues, les champignons et biosorbants agro-industriel d'origine du secteur agricole ou industriel comme les sciures de bois. Pour le moment, ils sont largement utilisés en raison de leur faible coût et de leur forte présence dans la nature, bien qu'ils soient respectueux de l'environnement [23].

Deuxièmement, les biochars sont des charbons produits à partir de la pyrolyse de la biomasse des matières organiques d'origine agricoles ou forestière [24], qui a été pyrolysée dans un creuset en porcelaine fermé sous une température connue dans un

Partie A : Rappels Bibliographique

environnement pauvre en oxygène. Les biochars sont de couleur gris-noir, poreux, léger et chargés de carbone (> 60%) [25]. Les biochars sont utilisés dans divers domaines, en l'agronomie comme remédifiants des sols et additifs pour l'alimentation des animaux, filtres pour fixer les polluants sur sa surface dans le traitement des eaux usées, réactifs qui entre dans la fabrication du fer par exemple ou agents de coloration, Composants plastiques, agents de récupération des solvants et des hydrocarbures volatils dans le traitement de l'air [26, 27].

Troisièmement, les charbons actifs sont des matériaux solides riche en carbone qui sont activée par l'imprégnation des matériaux utilisés avec des produits chimiques (sels, acides, bases) sous des conditions de traitement connues(nature d'agent chimique, ratio d'imprégnation, température de pyrolyse et le temps d'activation....) [28] l'efficacité du charbon actif se détermine par plusieurs paramètres de caractérisations qui sont sa surface spécifique entre 400-2000 m²/g, sa porosité élevées, taille des grains, dureté, densité, indice d'iode et teneur en cendres [27]. Ils sont produits à partir des matériaux contenant du carbone d'origine organique ou minérale. Les charbons actifs existent sous trois formes en poudres (10µm<diamètre>100µm), en grains (diamètre < 1mm) et sous forme de fibres [29]. Ils sont couramment utilisés dans les processus industriels tels que les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires pour purifier les produits ainsi que pour éliminer les impuretés dans les chaînes de traitement de l'eau [30].

I.2 Définition d'un précurseur

Un précurseur est un matériau naturels ou synthétiques utilisé dans la fabrication des absorbants carbonés. Tandis que les propriétés de la matière première et le protocole de fabrication de l'adsorbant jouent un rôle très important dans la production d'un charbon efficace [31].

I.2.1 Types des précurseurs

I.2.1.1 Précurseurs naturels

Les précurseurs naturels peuvent être classés en deux sous-espèces : les déchets agricoles solides riches en cellulose tels que les noyaux des dattes et d'olive, les écorces de chêne et de noix de coco et aussi les pétioles de palmiers dattiers, comme

Partie A : Rappels Bibliographique

le cas de notre étude. En plus, les déchets agricoles mous hémi cellulosique tels que les tiges du poivron, les pelures de grenade et les épluchures d'orange [32].

Les précurseurs durs ont une microporosité environ 0,5 nm, un volume microporeux élevé entre 0,15-0,18 cm³/g et un taux de cendres faible. En comparant avec les précurseurs mous qu'ont une microporosité entre 0,5-0,7 nm, un volume microporeux entre 0,12-0,15 cm³/g et un taux de cendres supérieur à celle des précurseurs durs [31].

I.2.1.2 Précurseurs synthétiques

Aujourd'hui, l'utilisation de matières premières synthétiques pour la production du charbon est très populaire. Parmi les matériaux, nous citons les déchets des véhicules comme les pneus endommagés, les boues de station d'épuration, les polymères comme le styrène-divinyle benzène et le polyéthylène téréphtalate, le bitume, la sciure de bois...etc [31, 33]. Des études précédentes comme N.Nizam et al 2023 [34] et S.Wong et al 2017 [35] ont montré l'efficacité d'adsorption de ces charbons préparé par un précurseur synthétique qu'est activé avec des produits chimiques tel que l'étude d'Alves et al 2019 [36] sur l'élimination du bisphénol-A par un charbon activé à partir de déchets de marc de café avec une surface spécifique égale à 1039 m²/g.

I.3 Propriétés physico-chimiques des biochars

Les adsorbants en général et les biochars en particulier sont différents de l'un à l'autre par son précurseur, la méthode de préparation et aussi, ses propriétés texturales et structurales. Ces paramètres vont permettre d'obtenir une grande surface spécifique, une efficacité d'adsorption, et une structure poreuse bien développée.

I.3.1 Propriétés physiques

Le charbon est un ensemble de feuillets de graphène qui sont réparties aléatoirement. Le vide entre ces feuillets constitue la porosité d'adsorbant qui se détermine par sa surface spécifique qu'a une relation directe avec le volume des pores Figure.I.1 [37].

Partie A : Rappels Bibliographique

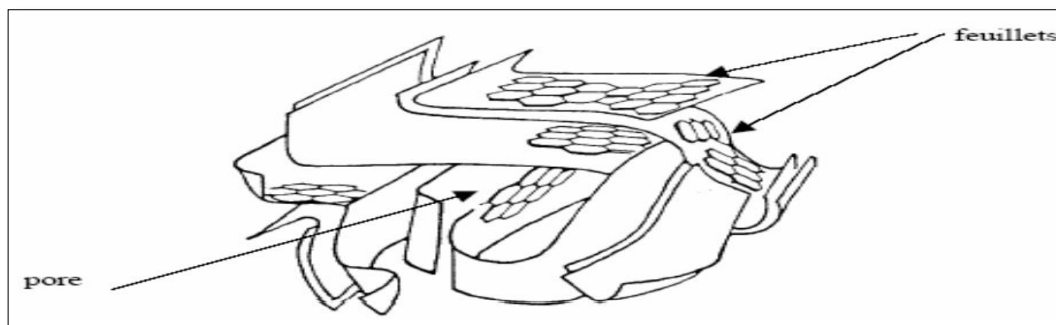


Figure I.1. Représentation structurale du charbon [22].

La surface spécifique est la somme de la surface externe et interne du matériau absorbant en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Le volume total en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ présente la porosité ouverte et comprend le volume des différents types de pores du charbon qui s'influent sur le processus d'adsorption, où trois types sont distingués selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.C.P.A.) identifiées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1. Les différents types des pores d'un charbon selon I.U.C.P.A.

Types de pores	Diamètre moyen (nm)
Micropores	< 2
Mésopores	$2 < \text{Ø} < 50$
Macropores	> 50

Lors de l'adsorption, chaque type de pore a son propre rôle. Les macropores sont responsables de l'apport du fluide à la surface interne d'adsorbant. Les mésopores transportent ce fluide et les micropores fournissent la quasi-totalité de la surface, ils sont considérés comme des sites d'adsorption, qui déterminent la capacité d'adsorption du charbon Figure.I.2 [32]. Les propriétés structurales du biochar sont déterminées par les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à (-196 °C) 77 K pour les micros et les mésos pores. Mais pour les macropores, il est indispensable d'utiliser des isothermes d'adsorption au dioxyde de carbone à (0 °C) 273 K ou avec du mercure [37, 38].

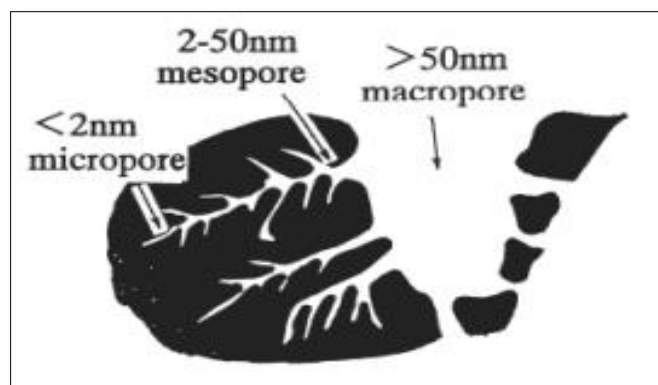


Figure I.2. La structure poreuse du charbon [38].

I.3.2 Propriétés chimiques

La nature chimique de surface de l'adsorbant affecte directement le processus d'adsorption. Le matériau adsorbant est riche en composants organiques tels que le carbone, qu'est l'élément principal dans une proportion importante, en plus de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre, de l'azote.....etc [39]. Cela signifie que sa surface contient des groupes fonctionnels oxygénés et aminés, qu'ils diffèrent d'un charbon à un autre selon la nature de son précurseur et la méthode de préparation. En particulier, si le charbon a passé par un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels entrent à cause de l'imprégnation d'un agent chimique en phase gazeuse ou liquide ce qui modifie les forces d'électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. La caractérisation chimique de la surface de l'adsorbant est étudiée par plusieurs techniques sont les suivantes : Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie de photoélectron X (XPS), méthode de Boehm, pH de charge nulle et la distribution de pKa [40]. Ainsi, ces groupes sont divisés en trois types : acide, basique ou neutre.

I.3.2.1 Les groupements acides

Les groupes fonctionnels de type acides sont carboxyliques (Ph-COOH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), phénoliques (Ph-OH), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O), et lactoniques (Ph-C=OO-Ph') Figure.I.3 [41]. Au cours de l'étape d'oxydation successive, la plupart des groupes carboxyle, quinone et hydroxyle sont attachés. Un groupe -CH se produit du groupe hydroxyle immédiatement après la première réaction d'oxydation qui sera oxydé en carbonyle

Partie A : Rappels Bibliographique

puis transféré en fonction carboxylate [31]. Les sites acides abaissent le pH de la solution et augmentent la densité de charge négative de la surface, ce qui rend le carbone plus hydrophile [41].

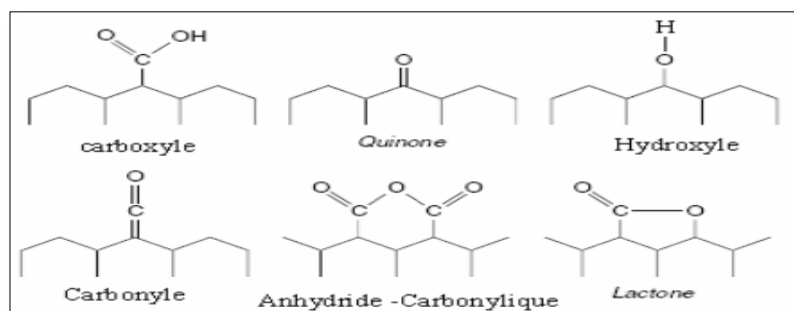


Figure I.3. Les groupes fonctionnels de type acide [31].

I.3.2.2 Les groupements basiques

Les sites basiques sont riches en électrons π situés dans les plans fondamentaux basaux et ont deux principaux types : les chromènes et les pyrones (Figure.I.4) [42]. Ses groupements se développent dans un environnement thermique pauvre en oxygène, le matériau devient plus basique et polaire. Mais leur présence est faible par rapport aux sites acides car le procédé d'oxydation augmente la teneur en oxygène qui diminue la basicité de la surface du charbon [31].

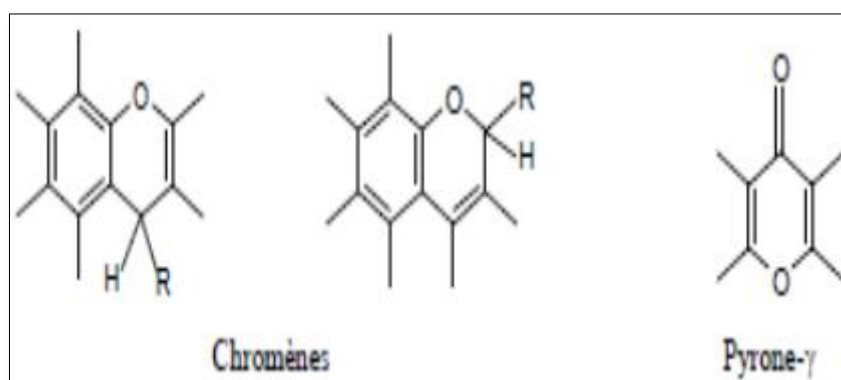


Figure I.4. Les groupes fonctionnels de type basique [31].

I.4 Utilisation des Biochars

L'utilisation de biochars fabriqués à partir de matériaux d'origine agricole ou industrielle présente un double avantage environnemental en raison de ses propriétés physico-chimiques importantes. D'une part, le recyclage des déchets pour un environnement propre. D'autre part, ces matériaux préparés sont utilisés

Partie A : Rappels Bibliographique

comme adsorbants dans divers domaines. Ce qui suit, quelques domaines où l'utilisation des biochars est indispensable.

I.4.1 Traitement des eaux

Les biochars sont utilisés dans les procédés significativement de traitement de l'eau tels que l'adsorption, l'électrocoagulation, la photo-catalyse, l'oxydation, la coagulation et la floculation. Selon des études précédentes, les biochars sont exploités dans les applications suivantes:

- Le traitement de l'eau potable et de l'eau industrielle préparée à partir des eaux de surface afin d'éliminer les composés organiques dissous tels que l'odeur, le goût et les substances qui ne sont pas dégradées par voie biologique naturelle (autoépuration)[43].
- Le traitement des eaux usées (résiduaires ou industrielles) au niveau tertiaire, afin de filtrer les différents types des polluants organiques toxiques non biodégradables comme les colorants, les pesticides [44].
- L'extraction des éléments toxiques de l'eau et de raffinage tels que les ions métalliques et les utiliser dans l'industrie minérale pour récupérer l'or des solutions usées [45].
- Un convertisseur catalytique dans le processus d'oxydation de l'eau par chloration, mais le support catalyseur doit avoir une grande surface spécifique pour une réaction catalytique élevée [44, 45].

I.4.2 Alimentation

Les biochars sont fréquemment retrouvés dans les produits alimentaires afin de contrôler leur qualité et leur commercialisation. Ceci est expliqué dans les points suivants:

- La décoloration des liquides alimentaire tels que les boissons gazeuses, les sirops de sucre de canne et de betteraves, des acides citrique, tartrique et lactique [46].
- La purification des huiles alimentaire (végétales et de poissons), aromates alimentaire, jus de fruits [27].
- abattre des toxines et favoriser la conversion biochimique du processus de fermentation [47].
- L'alimentation des animaux et un rémédifiant du sol.

Partie A : Rappels Bibliographique

- Un Support d'extraction des grains de café ou de thé pour les réutiliser dans les boissons ou l'industrie pharmaceutique [47].

I.4.3 Divers

- Un élément essentiel dans plusieurs produits pharmaceutiques tels que les médicaments des intoxications, d'estomac, de cholestérol, vitamines, maux de tête comme le paracétamol [27]
- La fabrication des filtres à odeur et des masques [46].
- La poudre dentaire pour le blanchiment des dents ainsi que du dentifrice.
- Le traitement de l'air : par la récupération des solvants et des hydrocarbures stockés dans l'air [27].
- Le stockage de l'hydrogène par les nanofibres du charbon ou par ses dérivés.
- La purification de produits chimiques organiques et minéraux [27].
- Un outil de désulfuration des hydrocarbures et des gaz [27].

I.5 Préparation des biochars à base de biomatériaux

Les propriétés du biochar affectent son efficacité, celle qui dépend de deux conditions fondamentales : la nature du précurseur et la méthode de sa fabrication. La préparation du biochar est divisée en deux processus : physique et chimique qui sont décrits ci-dessous.

I.5.1 Processus physique (la pyrolyse)

La pyrolyse est la décomposition thermique de la matière organique en milieu inerte en absence d'oxygène à des températures entre 350-1000°C (Figure.I.5) [48], qui s'accompagne par l'obtention d'un solide amorphe à fort taux de carbone et un dégagement de l'eau et toutes les matières volatiles tels que l'hydrogène et les composés oxygénés [42]. Ce solide est nommé 'coke', 'char' ou 'biochar'.

Lors de la pyrolyse, en distinguant trois principaux constituants qui sont l'hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Chaque constituant à un intervalle de température pour sa décomposition, initialement l'hémicellulose commence à se décomposer à une température de 200-260°C, après la cellulose entre 240-350°C et se termine avec la lignine entre 300 et passe au-dessus de 500°C. Les constituants du biochar sont déduits par diverses analyses telles que la thermogravimétrie

Partie A : Rappels Bibliographique

(TGA), la diffraction des rayons X (XRD) ainsi que la spectroscopie d'absorption (SA) [49].

Ce processus à trois types de pyrolyse qui sont présentés dans le Tableau.I.2. Le type de pyrolyse est déterminé par la température de pyrolyse, la vitesse de chauffage et le temps de séjours. Ainsi, la température de pyrolyse montre la perte de la masse et la surface du biochar. Chaque matériau a une température de pyrolyse constante qui se traduit par un volume de pore maximal. Ensuite, la vitesse de chauffage douce signifie moins de composés volatils, tout en conservant la structure originale du matériau [33].

Tableau I.2. Les différents types de pyrolyse [48]

Type de pyrolyse	Température (°C)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Temps de séjour (s)
Pyrolyse lente	550-950	5-10	450-550
Pyrolyse rapide	850-1250	>10-200	0,5-10
Pyrolyse flash	1050-1300	>1000	<0,5

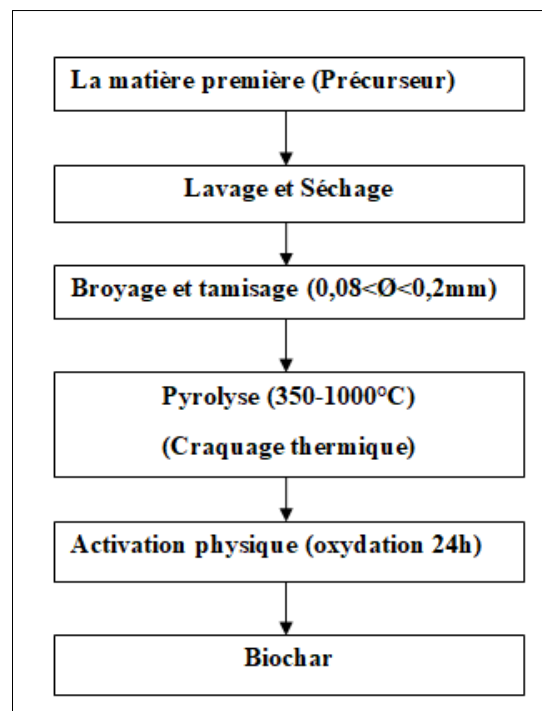


Figure I.5. Schéma descriptif de la fabrication du biochar par le procédé physique [31].

Partie A : Rappels Bibliographique

I.5.2 Processus Chimique

C'est un processus alternatif qui sert à l'activation du matériau par imprégnation de ce dernier dans des solutions très concentrées d'agents chimiques (oxydant ou déshydratant) tel que: l'acide phosphorique H_3PO_4 , le carbonate de sodium Na_2CO_3 , l'hydroxyde de potassium KOH, chlorure ferreux $FeCl_2$. [45, 50]. Ensuite, le matériau va être pyrolyser sous une température entre 400 et 800° C dans un environnement inerte (Oxygène limité) et en présence de la vapeur d'eau ou du gaz (CO , CO_2 , gaz inerte). Après, lavé avec un acide ou une base et séché à une température qui ne dépasse pas 105° C. Ce matériau devient prêt à l'utiliser comme un charbon activé dans une seule étape (Figure.I.6) [50].

Ce traitement se fait pour la réorganisation et le développement de la structure poreuse du matériau qu'accroître le nombre des sites actifs pour une adsorption plus efficace [51], due à la nature d'agent, le degré d'imprégnation, le temps d'activation et la température de pyrolyse qui vont influencer directement sur la distribution des pores et sur les groupes fonctionnels de la surface du charbon [52]. Pour déduire le développement de la porosité durant l'activation chimique, on détermine le degré d'activation « burn-off » qu'est évalué par le rendement de la perte de la masse du matériau [50]. Un rendement plus élevé fournit un charbon actif bien formé qui est plus résistant que le charbon actif physiquement en raison des températures plus basses prises lors de l'activation chimique [53]. Ce procédé est utilisé surtout lorsque le précurseur est du bois et interdit dans l'application des agro-alimentaires [50]. Le charbon actif commercial est divisé en deux types: le charbon de type H est activé à haute température et le charbon L est activé à basse température. Ces deux types ont des propriétés opposées.

Partie A : Rappels Bibliographique

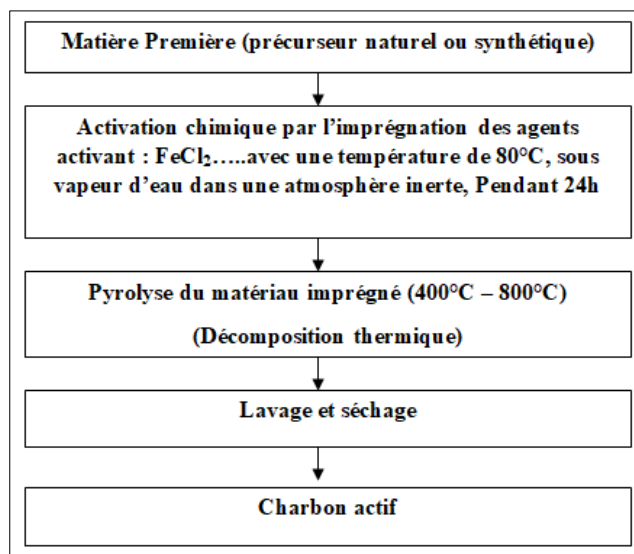


Figure I.6. Schéma descriptif de la fabrication du charbon actif par le procédé chimique [32].

I.6 Régénération des Biochars

La régénération est l'étape qui vient après la saturation de la surface de l'adsorbant pendant le processus d'adsorption, qui se termine par empêcher les particules de coller à sa surface, ce qui nécessite une régénération pour améliorer ce matériau, redonner sa capacité d'adsorption et maintenir l'environnement avec moins de déchets nocifs [39]. Ce procédé joue également un rôle important dans la réduction des coûts d'exploitation des opérations de traitement des eaux polluées [31].

La régénération se caractérise par deux étapes fondamentales : la désorption et le séchage. Puis le matériau adsorbant subit une modification soit : thermique en augmentant la température soit en ajustant la pression soit en modifiant les forces motrices. Plusieurs processus de régénération peuvent être déduits comme suit: régénération physique, chimique, électrochimique ou biologique [54].

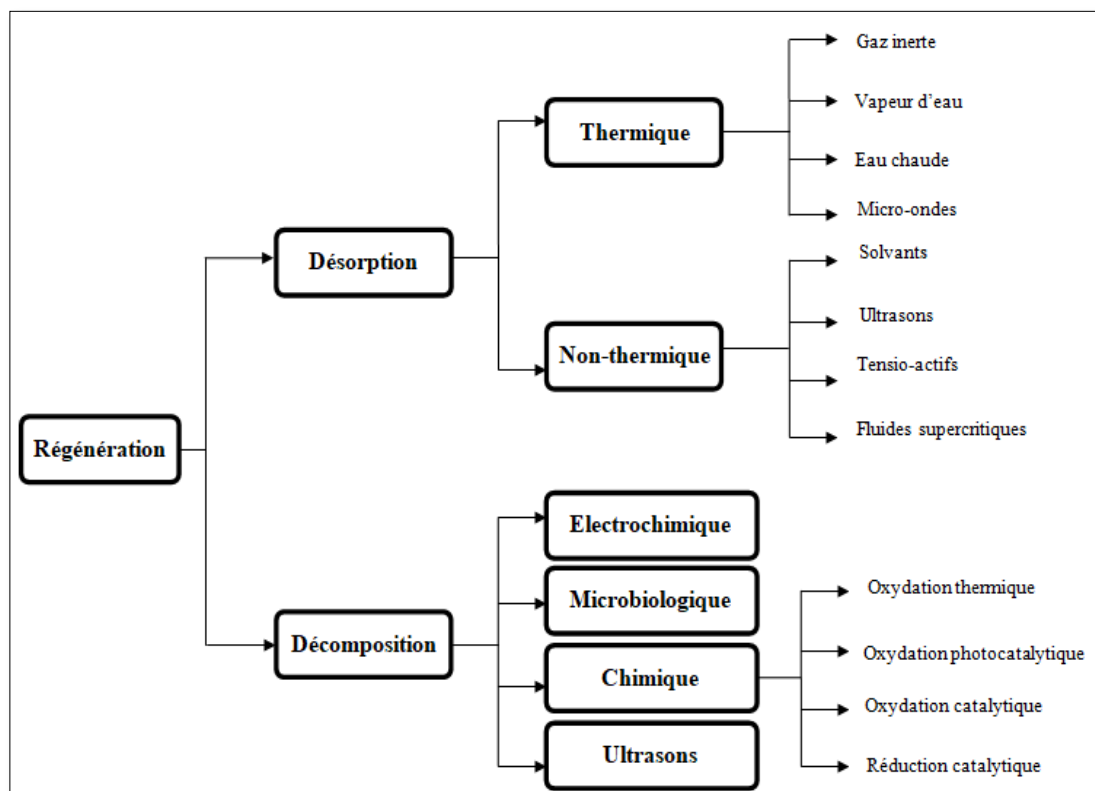


Figure I.7. Différentes techniques de régénération du charbon dans le procédé d'adsorption [55].

I.6.1 Régénération physique (thermique)

Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie, il repose directement sur la combustion de la matière organique absorbée par le biochar sans atteindre l'inflammation de biochar sous un environnement contrôlé à une température de 500-1000°C [27]. Ce type de régénération s'effectue dans des fours verticaux à plateaux pendant 90 minutes et le biochar sera refroidi à l'eau mais les fumées subiront un traitement d'épuration humide [56]. La régénération thermique donne un biochar de haute qualité qui montre un changement dans ses propriétés par rapport au premier biochar dans la taille des grains, la microporosité et la densité apparente. Avec une légère diminution de la masse de biochar et une augmentation de la teneur en cendres [31]. Mais ce procédé présente des inconvénients, il est très coûteux (acheter des fours) ainsi qu'une forte consommation d'énergie avec une perte de 7-10 % de masse [31, 50], ce qui nécessite des fours électriques pour réduire ces pertes [27]. Pour ces raisons, ils ont développé d'autres procédés plus économiques [31].

Partie A : Rappels Bibliographique

I.6.2 Régénération chimique

Ce processus est classé dans la deuxième position après la régénération thermique. Il est utilisé pour réduire les coûts énergétiques et sauver la masse de biochar après régénération, ce qui conduit à des rendements plus élevés du processus thermique [57]. Il s'appuie fortement sur l'utilisation de solvants chimiques (acides ou bases), organiques et les oxydants tel que l'éthanol, l'acétone, le chlore et l'eau oxygénée et plusieurs d'autres solvants [31]. Ce processus se déroule à une température modérée de 100-250°C et à un pH assez élevé. Cette température est inférieure par rapport à la température de la régénération thermique qui permet de conserver la masse avec environ 1 % de perte d'absorbant [50]. La régénération chimique est fréquemment requise dans les adsorbants qui ne peuvent pas être régénérés par le procédé thermique et en plus pour les adsorbants utilisés dans le traitement des eaux industrielles [27]. Ensuite, les polluants sont éliminés par incinération, ce qui est considéré comme un inconvénient de ce procédé, car il s'agit d'un polluant très dangereux qui transformera la pollution liquide en pollution atmosphérique [56].

I.6.3 Régénération électro-chimique

La régénération électrochimique est utilisée à la place de la régénération chimique pour éviter les produits chimiques [57]. Ce procédé est basé sur la présence d'électrolytes à l'aide d'un courant électrique ou a potentiel sous une pression atmosphérique à une température ambiante afin d'éliminer les contaminants [31]. Parmi les électrolytes utilisés dans ce procédé figurent NaOH, NaCl, Na₂SO₄ et NaHCO₃ [50].

Le principe de cette méthode repose sur l'emplacement des adsorbants sur l'une des électrodes, notamment l'électrode négative (cathode), assurant un contact direct entre eux [57]. Le dispositif de ce procédé est constitué de : deux électrodes de nature platine à deux parties distinctes, à travers lesquelles s'effectue le mécanisme d'électro-désorption des polluants existants soit par la destruction en phase liquide soit par la décomposition en phase absorbée [50]. La régénération électrochimique donne un rendement très élevé de 80 à 90 %. En particulier, avec un adsorbant saturé du phénol ainsi que du toluène [57] et rendant ce processus très important. Ensuite, plusieurs paramètres interviennent dans l'efficacité et le bon fonctionnement de ce procédé, notamment : la nature de l'électrolyte, le choix de son emplacement, sa concentration,

Partie A : Rappels Bibliographique

le pH utilisé. De plus, l'intensité et la durée d'application du courant électrique ou du potentiel [31]. Le seul inconvénient de la régénération électrochimique est le problème de sa mise en œuvre pour régénérer de grandes quantités d'adsorbants, ce qui empêche leur application dans l'industrie [57].

I.6.4 Régénération Biologique

La régénération biologique ou la biorégénération est la plus économe en énergie avec peu de perte de la masse d'un adsorbant[31]. Cette technique est basée sur l'utilisation de bactéries ou des micro-organismes qui décomposent les polluants biodégradables présents à la surface d'un adsorbant. Chaque type de micro-organisme s'attaque à une classe spécifique de polluants grâce à ses caractéristiques génétiques [56]. Par ailleurs, deux actions principales de biodégradation sont utilisées : une phase adsorbée et une phase liquide. Si les bactéries adhèrent au charbon avant le processus d'adsorption, on parle de charbon biologique. Sinon, le contact se fera après adsorption, et ce sera du bio-régénération [50, 57]. Les micro-organismes exploitent des composés organiques résorbables comme substrat organique pour aider à décomposer les polluants en molécules ou ions facilement dégradables, notamment : méthane(CH_4), dioxyde de carbone (CO_2), chlorure (Cl^-) [58]. Ce procédé nécessite un environnement adapté pour assurer les conditions du bon fonctionnement des micro-organismes (réactions enzymatiques) aboutissant à un bon rendement comme une température modérée, une vitesse de réaction élevée, pH, la quantité d'oxygène dissous (O_2), et les niveaux de phosphore (P) et d'azote (N) présents. De plus, les rapports de stœchiométrie microbienne/substrat. Ainsi que le temps de séjour lors de la réaction [56, 58].

Ensuite, certaines recherches indiquent que les micro-organismes ont un grand avantage sur les adsorbants lors de la régénération biologique car ces structures sont très grandes, ce qui aide à pénétrer la structure poreuse et à diffuser dans la microporosité. Cela favorise la décomposition facile des contaminants pénétrant dans son noyau [58]. Après ce procédé, l'adsorbant doit être lavé avec une base ou un acide avant de pouvoir être réutilisé [31]. Cependant, les inconvénients de ce procédé sont : sa réactivité limitée lorsque les polluants sont peu biodégradables. Ses performances

Partie A : Rappels Bibliographique

sont très faibles et tendent vers zéro à des concentrations supérieures aux seuils de toxicité [50].

I.6.5 Autres procédés

I.6.5.1 Régénération à la vapeur d'eau

Ce processus est spécifiquement utilisé pour déboucher et désinfecter la surface d'adsorbant hautement volatil. Après, avec la vapeur d'eau et la température ambiante, l'eau sera absorbée et les polluants expulsés. Ensuite, l'adsorbant est refroidi et ses composés sont condensés [56].

I.6.5.2 Régénération par oxydation avancée

Les procédés de régénération par oxydation avancés reposent sur l'utilisation d'un oxydant qui détruit les polluants à température ambiante. Les POA sont basés sur la création d'espèces radicalaires actives telles que les hydroxyles OH^\cdot , très oxydants, et les super-oxydes O_2^- afin de décomposer les contaminants à la surface du charbon.

Il existe quatre principaux types de POA : le Fenton, la photo-catalyse, l'ozonation et le peroxyde couplé aux UV. Cependant, ces techniques peuvent être couplées avec la régénération thermique pour accélérer le processus d'oxydation. Ces techniques se caractérisent par leur grande capacité à décomposer les polluants mais elles sont lentes, peu efficaces et nécessitent des réactifs coûteux, ce qui bloque leur développement [57].

I.6.5.3 Régénération par tirage au vide

Ce procédé est destiné au charbon utilisé dans des applications à très fortes concentrations de polluants. Il filtre la phase gazeuse au-dessus du liquide lors du stockage sous vapeur pure sans gaz inerte. Il peut être utilisé pour le tirage sous vide du lit ou de la colonne d'adsorbant [56].

I.7 Critères de sélection d'un adsorbant

Le choix du matériau adsorbant dépend principalement de plusieurs critères: physiques, mécaniques, thermiques et économique. Ci-dessous l'explication des différents critères :

➤ Capacité d'adsorption

Partie A : Rappels Bibliographique

Efficacité d'adsorption pour éliminer les fortes concentrations d'adsorbats dans des conditions opératoires adaptées telles que : température ambiante, concentration, pH neutre, force ionique, pression et composition du gaz à traiter. Une capacité élevée signifie une productivité importante avec de faibles coûts d'investissement [59].

➤ **Degré de sélectivité**

La sélectivité est la capacité d'adsorption relative des constituants en comparant par d'autres constituants présents. Une bonne sélectivité conduit à un phénomène d'adsorption rapide, facile et efficace, ce qui signifie un rendement de production élevé [59, 60].

➤ **Coût de préparation**

Le coût de préparation est l'un des principaux critères de choix d'un bon adsorbant. Ce qui affecte directement l'investissement total du procédé. Ce critère est également très important dans les applications de traitement de l'eau [61].

➤ **Régénération**

Les adsorbants biodégradables naturels sont faciles à régénérer dans les processus de régénération [60].

➤ **Cinétique**

La cinétique d'adsorption rapide conduit à une augmentation remarquable de la productivité qui réduit le coût d'investissement [62].

➤ **Résistances mécanique, chimique et thermique**

Pour obtenir d'excellentes performances et une longue durée de vie d'un adsorbant, il est nécessaire d'assurer des excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Les bons adsorbants se caractérisent par une résistance élevée à l'attraction, une résistance au changement des conditions de fonctionnement telle que la chaleur d'adsorption et être prêt aux attaques par diverses impuretés. De plus, conductivité thermique garantie, excellente résistance thermique et mécanique [28, 61].

Partie A : Rappels Bibliographique

➤ **Caractéristiques texturales optimales**

Un meilleur adsorbant présente certaines propriétés texturales, telles qu'une grande surface spécifique riche en méso-pores et micropores, un volume poreux total élevé, une distribution granulométrique équilibrée, avec un facteur de forme ou rugosité élevée [62, 63].

➤ **Disponibilité**

La facilité de trouver des précurseurs naturels, y compris des déchets agricoles abondants qui doivent être recyclés afin de préserver l'environnement [62].

I.8 Fonctions de surface

Les fonctions de surface du charbon actif ou du biochar sont déterminées par diverses analyses. Celles-ci comprennent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse de photoélectrons induits par rayon X (XPS), la zétamétrie, la désorption programmée en température, le dosage par la méthode de Boehm [45].

La structure microcristalline d'adsorbant (Biochar ou charbon actif) est constituée de plusieurs atomes hétérogènes tels que l'oxygène O, l'azote N et l'hydrogène H en plus des métaux [37]. Avant l'activation, ces composés se lient et forment des groupes oxygénés à la surface de l'adsorbant et lors de l'activation d'autres fonctions se forment : Azotées, soufrées ou halogénées [29]. Mais dans le cas où le charbon a subi un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent apparaître [45]. Les groupes fonctionnels appelés aussi les sites actifs ou les fonctions oxydées changent d'un charbon à un autre. Cela dépend de la nature de la matière première et de la méthode d'activation utilisée. Ces fonctions se composent de trois types principaux, qui sont acides, basiques et neutres [64].

Les groupes fonctionnels acides sont les plus répandus à la surface des pores du charbon. En raison du contact direct avec l'air lors de sa fabrication et même de son stockage, ce qui entraîne la fixation d'oxygène et d'hydrogène et elle conduit à la formation de fonctions oxygénées [65]. Ces groupements sont des groupements carboxyliques, phénoliques et carboniques de type quinoniques ainsi que les

Partie A : Rappels Bibliographique

fonctions lactones. Ces dernières entrent dans la nature hydrophile de l'adsorbant et dans son potentielle électrocinétique [37].

La connaissance de la nature du pH d'une surface du charbon est importante car elle est liée aux groupements fonctionnels présents sur cette surface et qui affectent la solution aqueuse du polluant, son pH et son traitement [66].

Cependant, les groupes fonctionnels acides à la surface du charbon ont un caractère d'échange de cations, et leur réaction se traduit par deux catégories d'interactions: les interactions π - π (interactions électroniques) et les interactions liées aux fonctions de surface sur le charbon qui peuvent être modifiées à l'aide d'agents chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore et les oxydants [64]. Alors que les groupes fonctionnels basiques ont une capacité d'échange anionique [43].

II. Les colorants synthétiques

La découverte d'un grand nombre de colorants naturels remonte au milieu du XIXe siècle. Cependant, en 1856, le chercheur chimiste William Henry Perkin découvrit le premier colorant synthétique qu'il appela "mauveine". Ensuite, avec le début du XXe siècle l'utilisation des colorants synthétiques se répandit remarquablement et abandonna les colorants d'origine d'aniline [67].

Les colorants sont constitués d'un ensemble de 03 parties: les groupes chromophores, les groupes auxochromes et en plus les structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène) [59]. La coloration est liée aux transitions d'absorption du rayonnement lumineux entre des niveaux d'énergie particuliers dans le spectre visible entre 380 et 750 nanomètres d'après Witt 1876 [68]. Une molécule qui est absorbée à de grandes longueurs d'onde donne des couleurs plus sombres selon Zhenwang et al 2000 [69]. Il y'a plus de 8 000 types de colorants synthétiques produits dans le monde et 40 000 noms commerciaux sont présentés dans l'index des couleurs.

Partie A : Rappels Bibliographique

II.1 Classification des colorants

Les colorants sont classés selon trois points principaux : leurs constitutions chimiques [31], leurs domaines d'utilisations et même leurs solubilité dans l'eau [32]. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous deux formes : solide et liquide [31].

II.1.1 Classification chimique

Les colorants sont classés sur la base de leur structure chimique en fonction de la nature de leurs groupes chromophores qui sont détaillés par la suite [44].

II.1.1.1 Colorants azoïques

Les colorants azoïques caractérisés par le groupement (-N = N-) [31]. Ils sont liés des deux côtés par des composés aromatiques tels que le benzène, le naphthalène et parfois des unités aromatiques hétérocycliques. Ces colorants sont divisés en trois sous-groupes : monoazoïque, diazoïque, polyazoïque. Cette catégorie couvre plus de 60% de la matière colorante dans le monde [70] et contient environ 10000 colorants commercialisés (dans les années 1990) [71]. Cette classe est divisée en plusieurs types : les colorants basiques, les colorants acides, les colorants directs et réactifs, les colorants à mordant non ioniques insolubles dans l'eau et les colorants azoïques dispersés [31]. Ces composés organiques sont très résistants à la biodégradation et à divers processus de traitement [31].

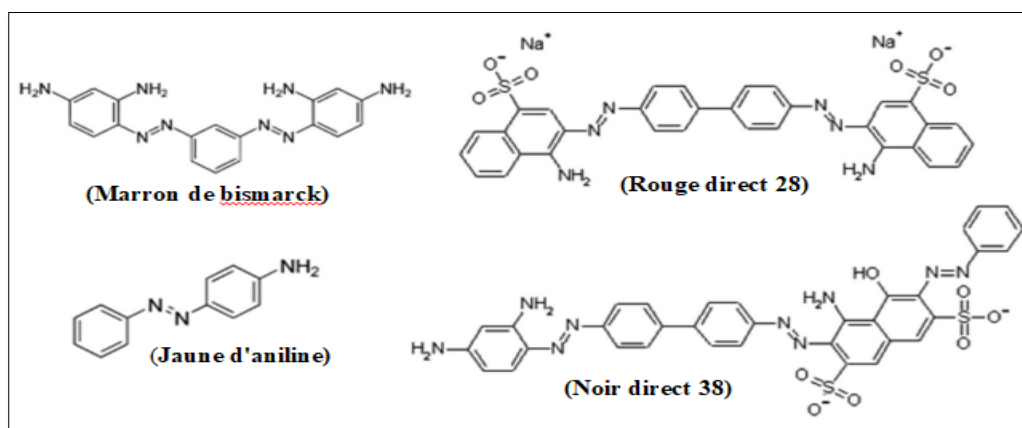


Figure II.1. Structure de certains colorants azoïques [72].

Partie A : Rappels Bibliographique

II.1.1.2 Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont constitués de groupes chromophores anthraquinones qui comprennent les anthraquinones 9 et 10 des deux côtés d'un cycle benzénique [73]. Ils sont formés en changeant les substituants (amino, acide sulfonique hydroxyle et halogène) [74]. Ces colorants anthraquinoniques ont une très grande résistance à la décomposition à cause de leurs composés aromatiques fusionnés. Leurs traitements est très difficile et laborieux en raison de leurs fortes toxicités cancérigènes et de leurs comportements mutagènes en comparant avec les colorants azoïques [75].

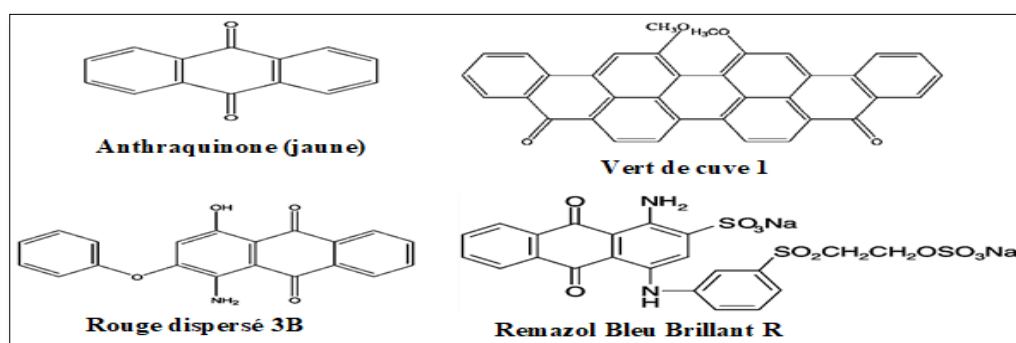


Figure II.2. Structures de quelques colorants anthraquinoniques [74, 76].

II.1.1.3 Colorants de triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes sont des dérivés du méthane, qui est un hydrocarbure avec trois cycles phényle attachés à un carbone central, à travers lesquels la charge positive est fortement séparée [77]. Cette structure est la base de toute la série des colorants [67]. Cette catégorie est l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques qui se caractérisent par leurs couleurs brillantes qui proviennent du vaste système conjugué de l'ion cationique, avec une force tinctoriale élevée, sont peu coûteux et peuvent être appliqués sur une variété de substrats [78, 79]. Cependant, ils ne sont pas stables à la lumière et même au lavage [78]. Ils sont toxiques et cancérigènes et ils sont très solubles dans l'eau avec une grande résistance à la dégradation sous l'influence du soleil et même de la chaleur.

Partie A : Rappels Bibliographique

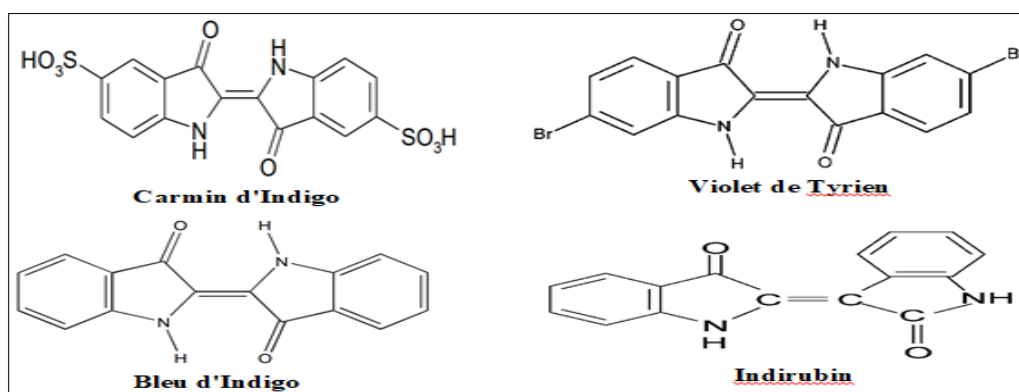


Figure II.3. Structures de quelques colorants de triphénylméthane [80, 81].

II.1.1.4 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont des colorants naturels et les plus anciens [82]. Leur nom venant à l'origine du colorant Indigo (*Indigofera tinctoria*) [83]. Ils contiennent des groupes carbonyles et qui sont aussi des colorants de cuve [73]. Le colorant Indigo est utilisé exclusivement dans la coloration de denims (jeans) and jackets [82]. Il existe d'autres colorants dérivés des autres composés, Ils ont une résistance aux traitements de lavage, tandis que leur solidité à la lumière est très moyenne [84].

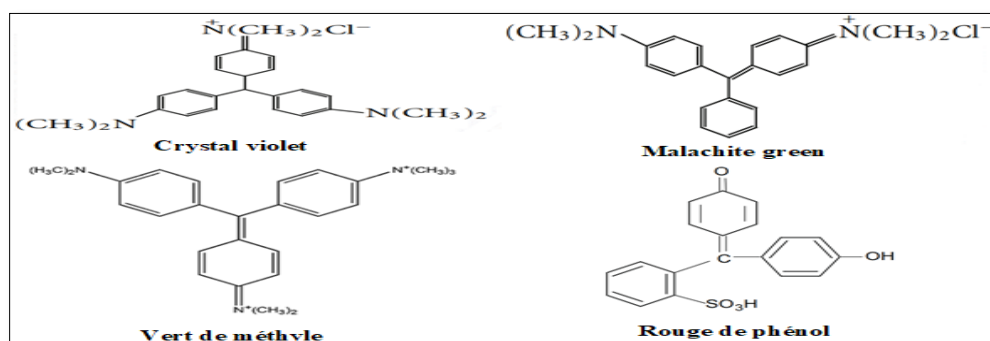


Figure II.4. Structures des Colorants indigoïdes [84, 85].

II.1.2 Classification tinctoriale

Cette classification est déterminée par le type de liaison entre les groupes auxochromes entre le colorant et le substrat. Les colorants sont classés comme anioniques et cationiques, mordants, réactifs, directs, de cuve, dispersés, pigment, etc [60].

Partie A : Rappels Bibliographique

II.1.2.1 Colorants anioniques et cationiques

Les colorants anioniques (acides) sont constitués de groupes sulfoniques et carboxyliques (chromophores), ce qui permet leur solubilité dans l'eau. On les appelle acides car ils colorent les fibres animales, les acryliques modifiés et le polypropylène à un pH acide et il est important d'ajuster le pH du bain de teinture selon la nature du colorant [86]. Leur affinité (colorants-fibres) est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements aminés des fibres textiles [84].

Cependant, les colorants cationiques (basiques) sont des sels de composés organiques avec des groupes amino imino qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau [86] [86]. Ils ont une charge positive et leur nom est dérivé des molécules de colorant qui se dissocient dans l'eau, le cation étant la partie colorée du colorant. Il existe des sites anioniques dans les fibres qui attirent le colorant pour former une liaison covalente. Ils varient selon les fibres, de sorte que la durabilité des colorants cationiques est variable [87]. Ils sont largement utilisés dans la coloration des fibres synthétiques. Les colorants basiques ne doivent pas être utilisés avec des colorants acides ou directs car il existe un risque de précipitation.

II.1.2.2 Colorants à mordants

Les colorants mordants contiennent des groupes fonctionnels suffisamment voisins tels que des hydroxydes voisins capables de réagir avec des sels métalliques [84]. Ces mordants sont donc des sels métalliques ou des acides avec lesquels sont traités avant la coloration. Ensuite, le mordant forme un complexe très solide et stable avec le colorant et se dépose sur la fibre lui donnant une couleur permanente [88]. Leurs couleurs changent avec différents matériaux.

II.1.2.3 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont des chromophores contenant des groupes suspendus de types triazine et phénylsulfone et appartiennent aux familles azoïque, anthraquinone et phtalocyanine. Capables de former des liaisons covalentes avec des sites nucléophiles sur des substrats fibreux. Ces liaisons covalentes doivent être stables et fortes lors du lavage [89]. Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau.

Partie A : Rappels Bibliographique

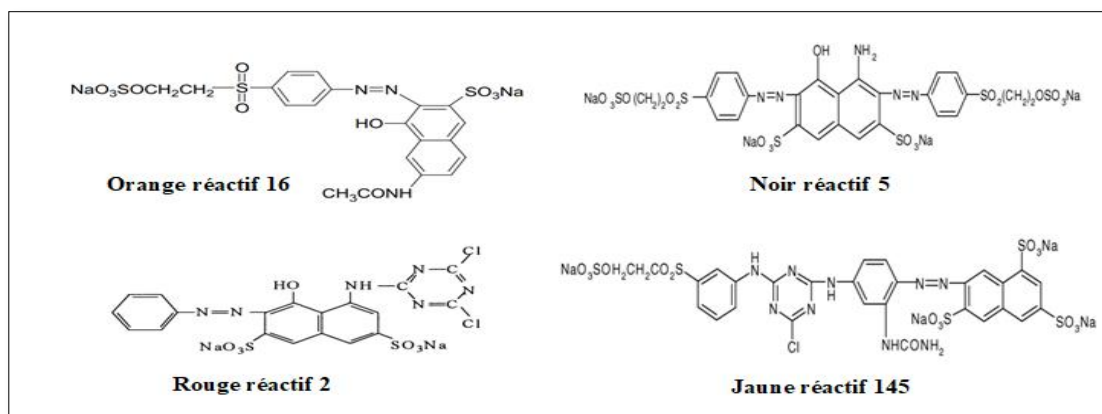


Figure II.5. Structures de différents colorants réactifs [90, 91].

II.1.2.4 Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants substantifs, solubles dans l'eau. Ils ont une grande affinité avec les fibres de celluloses comme le coton [92]. Les colorants directs ont deux types de structures : azoïque et trisazoïque, et les structures non métalliques sont prédominantes [93]. Ils sont utilisés à la place des colorants à mordants et même des colorants anioniques. Leurs colorations se font au degré d'ébullition avec la présence des électrolytes tels que le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium [92]. Le rouge Congo est le colorant direct le plus connu et qui peut être appliqué dans la coloration du coton sans aucun mordant [94]. Les colorants directs peuvent être décolorés dans des conditions anaérobies en réduisant la liaison azoïque, mais les amines aromatiques résultantes résistent à une dégradation supplémentaire et peuvent être toxiques [95].

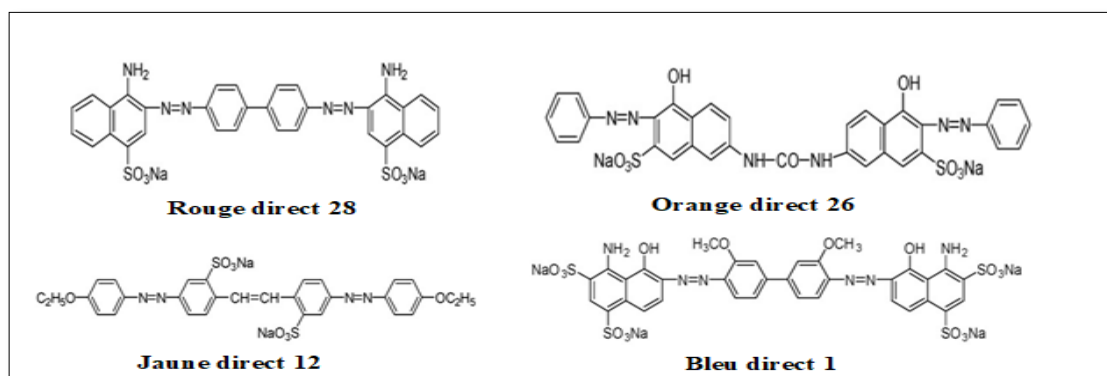


Figure II.6. Structures de différents colorants directs [96].

Partie A : Rappels Bibliographique

II.1.2.5 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont appliquées aux fibres de cellulose telles que le coton et les fibres animales [84]. Le processus de coloration se déroule dans un grand récipient appelé cuve, de sorte que les colorants sont appelés colorants de cuve [88]. Ils se caractérisent par la présence de l'atome d'oxygène qui est doublement lié à un atome de carbone [87]. Ils sont insolubles dans l'eau et ils nécessitent une réduction alcaline qui peut être incolore et aboutit à sa transformation en leucodérivés solubles dans l'eau. Puis, elle se suit par la ré-oxydation in situ du colorant et retrouvent leur état insoluble initiale permettant sa fixation sur les fibres [68]. Ce type de colorants a une bonne résistance aux agents de dégradation, une grande solidité à la lumière et ils sont toujours utilisés [61]. Leur coût de traitement est élevé en comparant par les colorants directs.

II.1.2.6 Colorants dispersés

Les colorants dispersés (plastosolubles) occupent la deuxième place en importance dans l'industrie des colorants [97]. Ils contiennent des différents groupes tels que: azoïque, anthraquinone, nitro....etc [87]. Ces colorants sont insolubles dans l'eau et peuvent être dispersés à l'aide d'un tensioactif dans le bain de teinture à haute température. Lorsque la poudre fine du colorant dispersé dissous se diffuse dans les fibres, le colorant de dispersion supplémentaire en solution est dissous jusqu'à ce que le colorant est dispersé sur les fibres synthétiques et y adhère [98]. Les colorants dispersés sont largement utilisés, ils ont une bonne solidité à la lumière et au lavage. Cependant, des difficultés ont été rencontrées dans la décoloration par les vapeurs de certains colorants dispersés [98].

II.1.2.7 Pigments

Les pigments sont des composés chimiques naturels les plus importants qui produisent différentes couleurs et remplissent différentes fonctions [99]. Leur utilisation dans le domaine de l'industrie textile est limitée car ils sont insolubles dans l'eau et même dans les solvants organiques [87]. Cependant, les pigments sont principalement utilisés pour imprimer des fibres de cellulose et les mélanger avec du polyester [100].

Partie A : Rappels Bibliographique

II.2 Présence des colorants dans les eaux

Les colorants synthétiques rencontrent dans tous les domaines de notre vie quotidienne et ils sont fabriqués selon la nature des textiles qui consomment des grandes quantités d'eau et constituent l'un des rejets d'eau les plus polluants [101]. Ainsi, les processus de coloration et de lavage ultérieurs contiennent des composants nocifs qui peuvent être transmis à l'homme par la poussière, la contamination des nappes phréatiques, et la chaîne alimentaire, l'accumulation de doses de colorant dans certaines parties du corps provoquant le cancer [31]. Plus précisément, plusieurs points rendent difficile le traitement des colorants, notamment :

- leur forte solubilité dans l'eau [31].
- Leur faible biodégradabilité [94].
- Hétérogénéité de leur composition affecte le procédé de traitement [39].
- Manque d'affinité entre le colorant et la surface à teindre [71].

Ces points doivent être pris en compte en accordant plus d'importance au traitement des effluents industriels contenant des colorants, qui sont soumis à la réglementation algérienne dans le secteur textile et publiée au journal Officiel 06-141 [102]. Qui donne des seuils de rejets industriels mentionnés dans le tableau. II.1.

Tableau II.1. Seuils des paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile en Algérie [102].

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
Ph	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

Partie A : Rappels Bibliographique

II.3 Danger des colorants sur l'environnement

Les colorants dans le domaine de textile causent une variété de problèmes environnementaux. Ce danger se divise en deux grandes catégories :

II.3.1 Dangers évidents

- Eutrophisation [103].
- Sous-oxygénation [71].
- Couleur, turbidité, odeur) [104].

II.3.2 Dangers à long terme

- Persistance [60, 105].
- Bio-accumulation [103].
- Effet cancérigène [106].
- Sous-produits de chloration [71].

II.4 Techniques de décontamination des colorants

Le traitement des effluents textiles chargés de colorants passe par une série de procédés de traitement en deux étapes. La première étape est le prétraitement qui est divisé en 3 parties de base: le dégrillage, le dessablage et le déshuilage. La deuxième étape concerne les différents procédés de traitement soit : physiques, Chimiques ou biologiques, qui assurent la séparation solide-liquide. Ces différents procédés sont expliqués ci-dessous.

II.4.1 Procédés biologiques

Le traitement biologique se divise en deux systèmes biologiques sont:

- ✓ Traitement biologique aérobie (présence d'oxygène naturel ou artificiel).
- ✓ Traitement biologique anaérobie (absence d'oxygène) [107, 108].

II.4.2 Procédés physiques

Le traitement physique comprend plusieurs techniques qui sont :

- ✓ Coagulation-flocculation [109].
- ✓ Adsorption [110].
- ✓ Techniques de filtration membranaire [59, 111]

Partie A : Rappels Bibliographique

II.4.3 Procédés chimiques

Le traitement chimique se fait par l'oxydation à l'aide des réactifs chimiques. Ces procédés d'oxydation sont divisés en deux types :

- ✓ Les procédés d'oxydation classique [32, 52, 84].
- ✓ Les procédés d'oxydation avancée (POA) [58].

II.4.3.1 Les différents procédés d'oxydation avancée

Les procédés les plus importants du traitement par oxydation avancée sont :

- ✓ Réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [32, 52, 84].
- ✓ L'ozonation (O_3) [71, 112].
- ✓ Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) [113–115].
- ✓ Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$) [116].
- ✓ Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) [117].

II.5 Caractéristiques des colorants utilisés

II.5.1 Colorant Violet de cristal

Le violet de cristal (CV) est largement utilisé dans l'industrie textile, en tant que colorant et indicateur de pH [118–120]. Ces principales caractéristiques sont présentées dans le tableau II.2. IL est faiblement biodégradable et peut rester longtemps dans divers environnements [121]. Pour cela, il est nécessaire de décontaminer les eaux industrielles chargées de colorant cristal violet avant de les rejeter dans le milieu aquatique [118, 122].

II.5.2 Colorant Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène (MB) est le plus utilisé dans la coloration de la laine, le coton et la soie [123] et aussi dans la chimie [120]. Il est utilisé comme indicateur redox au lieu d'indicateur de pH [124] et présente des caractéristiques détaillées dans le tableau II.2. Le MB n'est pas biodégradable, ce qui entraîne des effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine. Pour ces raisons, il est indispensable d'éliminer ce colorant présent dans les effluents par des techniques appropriées avant de les rejeter dans l'environnement [125].

II.5.3 Colorant Orange de méthyle

L'orange de méthyle (MO) est un indicateur acido-basique avec pH en raison de sa grande sensibilité dans les solutions aqueuses [126]. Et aussi dans les industries du

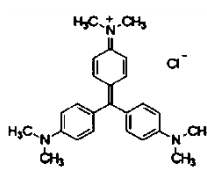
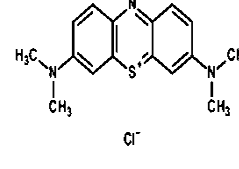
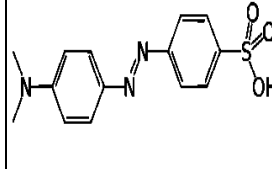
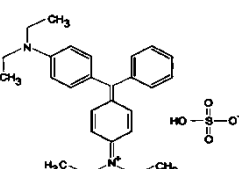
Partie A : Rappels Bibliographique

textile, des laboratoires et de la chimie [126–128]. D'autres caractéristiques du colorant MO sont dans le tableau II.2. La présence de ce colorant dans le cycle de l'eau pose des risques pour la santé et l'environnement [129].

II.5.4 Colorant Vert brillant

Le colorant vert brillant (VB) est considéré comme un indicateur de pH, qui change sa couleur du jaune au vert à pH 2,6. Ces différentes caractéristiques sont dans le tableau II.2. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, il produit les oxydes de carbone, les oxydes d'azote et les oxydes de soufre qui sont hautement dangereux [130]. Par conséquent, il est très important d'éliminer efficacement le colorant VB des effluents industriels avant qu'il ne soit rejeté dans l'environnement [131].

Tableau II.2. Les caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés.

Caractéristiques	Violet de cristal [122, 132, 133]	Bleu de méthylène [49, 120]	Orange de méthyle [134–136]	Vert brillant [137–140]
Nom chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]diméthylamm onium	chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazine chlorure de tétra méthylthionine	4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate	[4-[[4-(diéthylamino)phenyl]-phenylmethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-diethylazanium;hydrog en sulfate
Nom d'index de couleur	Violet basique 3	Bleu basique 9	Orange acide 52	Vert basique 1
Nature	Colorant cationique	Colorant cationique	Colorant anionique	Colorant cationique
numéro d'index de couleur	42555	52015	13025	42040
Formule moléculaire	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ NaO ₃ S	C ₂₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S
Structure				
Apparence	Poudre verte foncée	Poudre bleue foncée	Cristaux orange	Une poudre cristalline jaune-vert à verte inodore
Masse molaire (g/mol)	408	319.86	327.34	482.62
Pureté %	≥90	≥85	≥85	≥85
pH	5.6-5.9	6.5	3,2-4,4	2.6-4.9
T ₀ fusion (°C)	215	180	>300	210
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	16	40	5.2	100
λ _{max} (nm)	590	664	464	625

Partie A : Rappels Bibliographique

III. Adsorption des colorants par les biochars

Ces dernières années, la valorisation des résidus agricoles dans la production du biochar, qui sert à piéger les polluants des eaux, a connu un développement remarquable [141]. Notamment dans l'élimination des colorants en raison de sa grande capacité d'adsorption avec une efficacité remarquable. Ce processus dépend essentiellement des caractéristiques du biochar, telles que les propriétés texturales qui permettent d'estimer le pourcentage de colorants atteignant le matériau adsorbant à travers les pores [69]. Ainsi, plus la surface spécifique est grande, plus le taux de pores est important, ce qui améliore l'efficacité d'adsorption.

III.1 Généralité sur l'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des processus de séparation de colorants les plus largement utilisés car ce processus ne dépend pas de l'équilibre vapeur/liquide [60]. Mais l'adsorption est un phénomène qui fixe un adsorbat à la surface d'un matériau adsorbant (sites actifs) de manière réversible ou irréversible. Ce processus dépend d'une certaine manière de forces d'interactions intermoléculaires, de nature et même d'intensité variables [50]. Par conséquent, la substance passe de son état dissous à l'état adsorbé. Ce qui rend l'adsorption des colorants par les biochars de nombreux avantages : moins coûteuse, respectueuse de la nature, renouvelable et peut éliminer différents types de colorants.

III.2 Nature de l'adsorption

L'adsorption peut être de deux natures différentes physique ou chimique, selon le type de forces d'interaction qui maintiennent les particules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

III.2.1 Adsorption physique (physisorption)

C'est un processus physique qui a lieu entre le colorant (adsorbat) et le biochar (adsorbant) en raison de la présence de forces d'interactions de plusieurs types à savoir : les forces de dispersion-répulsion de Van Der Waals toujours disponibles, les forces de polarisation impliquée dans les interactions électrostatiques et les interactions dipolaires et quadripolaires. Ces 03 dernières interactions ne sont présentes que dans le cas les adsorbants acides [142].

Alors, ce processus est dit rapide, réversible et non spécifique. Ce qui n'entraîne aucune modification de la structure de la molécule adsorbée [86].

Partie A : Rappels Bibliographique

III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

C'est un processus chimique qui se produit entre le colorant (adsorbat) et le biochar (adsorbant) en formant des liaisons covalentes ou ioniques plus permanente en comparant avec l'adsorption physique [86]. Ainsi, ces liaisons sont à des durées plus courtes et plus attractives. De plus, l'adsorption chimique est irréversible, résultant d'effets quantiques qui perturbent l'état de la molécule adsorbée en déplaçant les électrons à l'intérieur de celle-ci [143]. Par conséquent, seules les molécules adsorbées directement attachées à l'adsorbant sont impliquées dans la chimisorption, ce qui rend ce processus spécifique [64]. Mais, il n'est pas facile de faire la distinction entre la chimisorption et la physisorption au cours du processus d'adsorption en raison des différences entre les liaisons et de la distorsion de certaines liaisons due aux températures élevées [86]. Le Tableau III.1. Représente les différentes propriétés qui expliquent la différence entre la physisorption et la chimisorption [144].

Tableau III.1. Différences des propriétés entre la physisorption et la chimisorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Procédé	Non spécifique	Spécifique
Mode d'adsorption	Réversible	Irréversible
Nature de liaison	Physique	Chimique
Température	Basse	Elevée
Energie d'activation	Faible	Importante
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal /mole
Cinétique	Rapide	Lente
Désorption	Parfaite	Difficile
Etat de surface	En multicouches	En monocouche

III.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule en 04 étapes fondamentales, à savoir : le transport des molécules à adsorber vers le film liquide, diffusion externe et diffusion interne, qui s'appliquent par le transport de la matière intra-granulaire et extra-granulaire, ainsi que l'interaction de la molécule adsorbée avec les sites actifs [106]. Alors, la figure III.1. [77] est une illustration décrivant le les étapes d'adsorption d'un adsorbat sur la surface d'un solide.

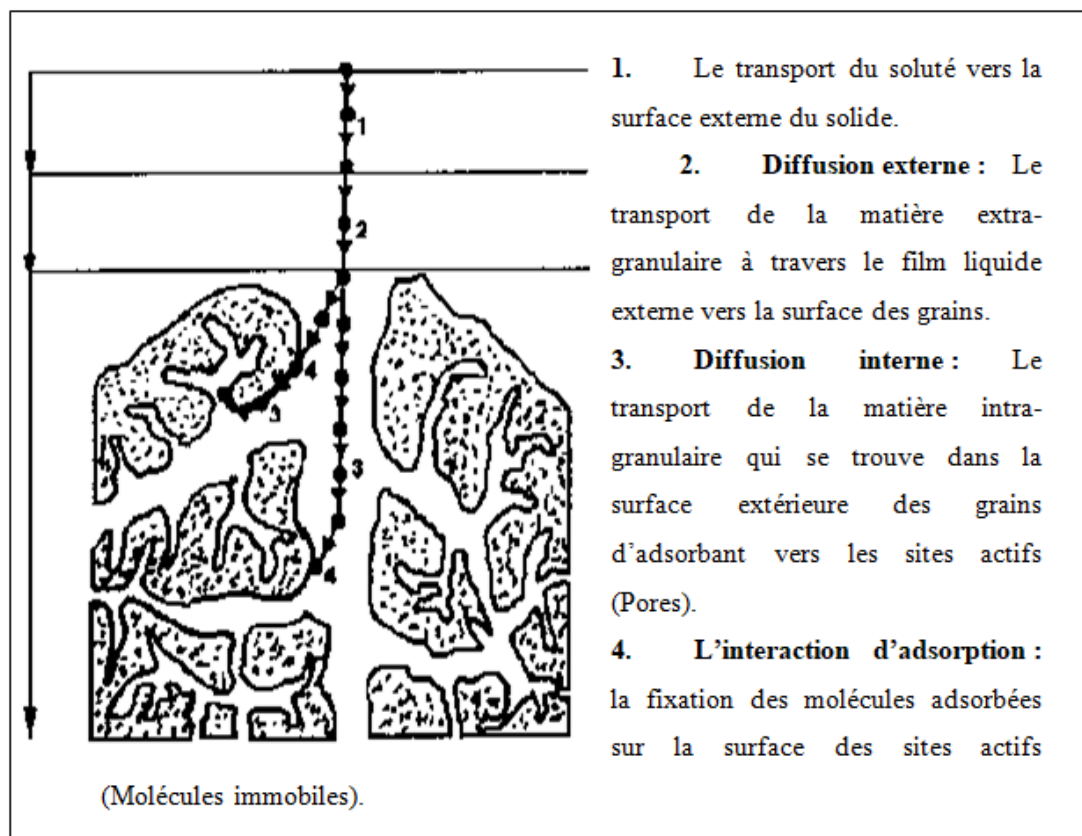


Figure III.1. Différentes étapes d'adsorption d'un soluté par un adsorbant [69, 106].

III.4 Facteurs influençant l'adsorption

III.4.1 Nature, surface spécifique et porosité de l'adsorbant

La nature, la surface spécifique et la porosité sont des propriétés d'adsorbant qui présentent des avantages pour le bon déroulement du procédé d'adsorption. De sorte que plus le pourcentage de carbone dans le matériau adsorbant est élevé, ce qui donne une capacité suffisante pour adsorber les grands éléments organiques et inorganiques [84]. Ensuite, plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites actifs est important, ce qui augmente la capacité d'adsorption des molécules du soluté [145]. De plus, la porosité est utilisée pour connaître le type de pores prédominant dans cet adsorbant, et la meilleure adsorption est enregistrée dans les adsorbants de type macroporeux ($\varnothing > 50$ nm) qui collectent toutes sortes de particules adsorbées [45].

III.4.2 pH

Le pH affecte le processus d'adsorption par une grande importance. Si bien que les meilleures capacités d'adsorption sont caractérisées à des pH plus faibles qui favorise

Partie A : Rappels Bibliographique

l'adsorption des anions [68]. Ainsi, le pH d'une solution influe sur le comportement de charge de la surface de l'adsorbant [146].

III.4.3 Température

L'adsorption peut être exothermique, endothermique ou athermique selon la température fournie. Par conséquent, si la température est élevée, elle améliore le processus de chimisorption (phénomène endothermique) et la température basse va améliorer la physisorption (phénomène exothermique) [68].

III.4.4 Nature de l'adsorbat

La structure de l'adsorbat joue un rôle très important au cours du procédé d'adsorption. Cependant, lorsque la structure moléculaire est volumineuse, cela affecte négativement la rétention de l'adsorbat qui sature plus rapidement les sites actifs avec une efficacité d'adsorption plus faible. En plus, plus la solubilité de l'adsorbat est faible, plus l'adsorption devient forte [84, 145].

III.4.5 Polarité

La polarité agit proportionnellement aux deux éléments, l'adsorbat et l'adsorbant. Cela signifie que pour une bonne adsorption, il est nécessaire de trouver un adsorbant et un adsorbat à la fois polaire ou non polaire. Sinon le processus d'adsorption ne fonctionne pas avec une différence de polarité [31].

III.4.6 Nature des groupements fonctionnels

Selon les groupes fonctionnels d'adsorbants, on peut distinguer la nature de l'adsorbant utilisé, qu'il soit basique ou acide, ce qui affectera ultérieurement le mécanisme d'adsorption [31]. Ainsi, les groupes fonctionnels acides sont majoritairement présents à la surface de l'adsorbant, c'est-à-dire un milieu acide chargé en hydrophile riche en oxygène après oxydation. Par rapport à la présence limitée des groupements fonctionnels basiques dans la surface d'adsorbant [41].

III.4.7 Temps de contact, concentration d'adsorbat

Le temps de contact et la concentration initiale de l'adsorbat sont essentiels pour assurer l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant avec le rendement maximal d'adsorption. Cependant, le temps de contact du procédé est déterminé par le test cinétique. De plus, le contact prolongé de l'adsorbant avec l'adsorbat a pour but de renforcer les liaisons entre eux [86].

Partie A : Rappels Bibliographique

III.5 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la quantité de solution aqueuse adsorbée par unité de poids du matériau adsorbant à un instant donné t (q_t (mg/g)) ou à l'équilibre (q_e (mg/g)). Cela dépend des conditions de fonctionnement déterminées et des caractéristiques d'adsorbant [147]. Par conséquent, elle est considérée comme un paramètre essentiel pour déterminer le taux d'adsorption que le soluté a atteint par l'adsorbant utilisé [60]. Cette capacité d'adsorption dans les deux cas est calculée selon l'équation du bilan massique suivante [148].

$$\text{A l'instant } t : \quad q_t \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad \text{III.1}$$

$$\text{A l'équilibre :} \quad q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{III.2}$$

Ainsi, le pourcentage d'élimination d'adsorbat est calculé selon l'équation suivante [149] :

$$\text{Taux d'élimination (\%)} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad \text{III.3}$$

III.6 Cinétique d'adsorption en système batch

La cinétique d'adsorption dans le système discontinu (batch) est définie en déterminant le temps d'équilibre optimal du processus d'adsorption [38]. Elle est exprimée par une courbe décrivant le taux de rétention ou la libération d'un soluté d'une solution aqueuse à une interface en phase solide (adsorbant donné) dans des conditions spécifiques telles que la dose, la température, la vitesse et le pH en fonction du temps de contact [150]. Ainsi, plusieurs modèles cinétiques existent pour déterminer la cinétique d'adsorption, afin de déduire certains paramètres tels que la constante de vitesse (k), le coefficient de détermination normal et ajusté (R^2 , R_{aj}^2), l'écart-type résiduel (SD), et la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e). De plus, Parmi les modèles utilisés dans ce travail, il y'a le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèle de pseudo-second ordre (PSO), le modèle d'Elovich et le modèle d'Avrami. Qui sont détaillés ci-dessous.

III.6.1 Modèle de pseudo-premier-ordre (Lagergren)

Le modèle de pseudo-premier-ordre ou de Lagergren s'appliquait principalement à l'étape initiale de l'adsorption, mais pas à toute la gamme de temps de réaction [151].

Partie A : Rappels Bibliographique

Il est utilisable pour éliminer plusieurs polluants tels que les colorants. Le modèle de pseudo-premier-ordre peut-être présenté comme une équation différentielle [152]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{III.4}$$

En intégrant l'équation III.4 avec la condition initiale ($t = 0, q_0 = 0$), la relation suivante est devenue :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{III.5}$$

Où : q_t (mg/g) : Capacité d'adsorption au temps t .

q_e (mg/g) : Capacité d'adsorption au temps d'équilibre.

k_1 (min^{-1}) : Constante de vitesse de pseudo-premier-ordre.

t (min) : Temps de contact.

III.6.2 Modèle de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre est basé sur le taux d'adsorption du soluté et les sites actifs disponibles sur l'adsorbant. De plus, la vitesse de sa réaction dépend de la quantité de soluté adsorbée par l'adsorbant [150]. L'équation III.6 montre la forme curviligne du modèle PSO [153]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{III.6}$$

L'intégration de cette équation avec les conditions aux limites ($q_t = 0, t = 0$ et $t = t, q_e = q_t$), donnera la nouvelle équation suivante :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1} \quad \text{III.7}$$

Où : q_t (mg/g) : Capacité d'adsorption au temps t .

q_e (mg/g) : Capacité d'adsorption au temps d'équilibre.

K_2 (min^{-1}) : Constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

t (min) : Temps de contact.

III.6.3 Modèle d'Elovich

Ce modèle est basé sur la diminution du taux d'adsorption du soluté d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la quantité de soluté adsorbé [150]. Le modèle d'Elovich est présenté dans l'équation suivante [154] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp^{-\beta q_t} \quad \text{III.8}$$

Après l'intégration de l'équation III.8 aux conditions aux limites ($q_t = q_t, \text{ à } t = t, q_t = 0$ à $t = 0$), l'équation suivante est obtenue:

Partie A : Rappels Bibliographique

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t_0 \quad \text{III.9}$$

Où : q_t (mmol/g ou mol/ kg) : Quantité d'adsorbat adsorbé par l'adsorbant au temps t .

α (mmol/g.min) : paramètre du modèle d'Elovich, est défini par le taux initial du processus d'adsorption.

β (g/mmol): Paramètre du modèle d'Elovich, est défini comme constante de désorption de ce processus.

t (min) : Temps de contact.

III.6.4 Modèle d'Avrami

Ce modèle est mis en œuvre durant le changement du mécanisme d'adsorption et récemment été appliquée à la prédiction de l'adsorption cinétique du CO_2 sur les adsorbants à fonction amine [155]. Son équation est exprimée par [156]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_A^{n_A} t^{(n_A-1)} (q_e - q_t) \quad \text{III.10}$$

La forme intégrée de l'équation III.10 est la suivante [155]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}) \quad \text{III.11}$$

Où : q_t (mol/kg) : Quantité du soluté adsorbé au temps t .

q_e (mol/kg) : Quantité du soluté adsorbé au temps d'équilibre.

n_A : Ordre d'adsorption fractionnaire correspondant au mécanisme l'adsorption.

k_A (min^{-1}) : Constante de la cinétique du modèle d'avrami.

t (min) : Temps de contact.

III.7 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont exprimées par la courbe de variation de la quantité du gaz adsorbée (Q_e) sur un adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre (C_e) [69]. De plus, la quantité du gaz d'adsorbée dépend principalement de plusieurs facteurs, à savoir la température (T), la pression (P) de la vapeur, la nature d'adsorbat et d'adsorbant. Cela s'exprime dans la formule suivante [157]:

$$Q = f(P, T, \text{adsorbat}, \text{adsorbant}) \quad \text{III.12}$$

A une température constante, seule la quantité de soluté adsorbée est affectée par la pression, et ceci est exprimé ci-dessous par la formule suivante [28] :

$$Q = f(P)_{T, V, \text{adsorbat}, \text{adsorbant}} \quad \text{III.13}$$

Partie A : Rappels Bibliographique

III.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont présentées par des modèles mathématiques à une large gamme de concentrations et de températures différentes [151]. De plus, de nombreux chercheurs ont classés ces isothermes selon leur forme sous deux classifications différentes.

III.7.1.1 Classification de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (1938)

La classification de BET dispose de 06 types d'isothermes différents avec différentes boucles d'hystérésis. Cette classification a été officiellement adoptée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) [28]. Les différents types de cette classification sont présentés ci-dessous dans la figure III.2.

- a) **Isothermes de type I** : est destiné à l'adsorption d'une monocouche (Chimisorption), qui s'explique par le processus de saturation des sites actifs des adsorbants. Ce type est particulièrement rencontré dans les adsorbants à structure poreuse micropores. De plus, les isothermes de type I sont similaires aux isothermes de Langmuir [158].
- b) **Isothermes de type II** : consistent en une adsorption monocouche suivie d'une adsorption multicouche qui s'explique par le remplissage des micropores de type I suivi d'une adsorption multicouche sur des adsorbants d'une surface externe macroporeuses. Cependant, le point de réfraction d'isotherme de type II est proche de la saturation de la monocouche adsorbée [142].
- c) **Isothermes de type III** : décrivent l'adsorption par condensation capillaire en présence des méso-pores sous pression élevée. Ce type est rarement réalisé car il rend compte des interactions plus fortes entre l'adsorbat et la couche adsorbée que celles d'adsorbat-adsorbant, ainsi que d'absence d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cela conduit à la formation de couches multimoléculaires au début de l'adsorption [66].
- d) **Isothermes de type IV** : Ce type indique l'adsorption à multicouche sur un adsorbant avec structure méso-poreuse très homogène. Cela améliore les interactions entre adsorbat et l'adsorbant et les rend plus fortes que celle de type III, ce qui augmente le taux d'adsorption du soluté par les sites actifs d'adsorbant. Une fois que la monocouche est complètement remplie, la

Partie A : Rappels Bibliographique

deuxième couche commencera à se remplir et ce changement est appelé le point d'inflexion [157].

- e) **Isothermes de type V** : désigne des faibles interactions entre adsorbant et l'adsorbant, par rapport aux fortes interactions entre les adsorbats. Conduisant à un effet d'hystérésis lors de la désorption. Ceci est dû à la présence des méso-pores dans la condensation, qui forment un ménisque de forte courbure [22].
- f) **Isothermes de type VI** : l'adsorption de ce type se fait sur multicouches avec une structure non poreuse très homogène, clairement présente à basse température. Pour que chaque étape corresponde à la construction d'une couche ainsi que les changements et les réarrangements dans l'organisation de chaque couche [28, 45].

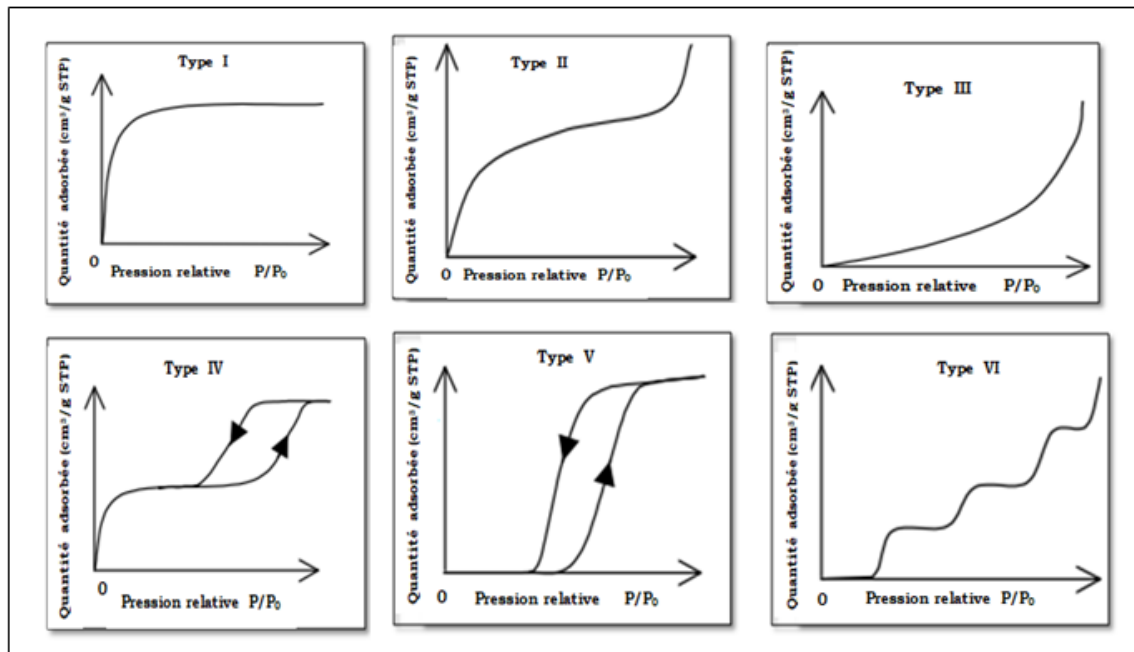


Figure III.2. Classification des isothermes d'adsorption selon B.E.T [28].

III.7.1.2 Classification de Giles et al (1974)

Giles et al classent 04 types différents d'isothermes d'adsorption, ils sont appelés isothermes de type C, H, L et S. Qui sont détaillés dans les sections suivantes, avec une illustration dans la figure III-3 :

- a) **Isotherme de la classe « C » (Partition constante)**

La classe C est une courbe droite d'origine nulle caractérisée par une distribution constante, où le rapport Q_e en fonction de C_e est constant à toute concentration. Il est appelé coefficient de distribution (K_d) ou coefficient de

Partie A : Rappels Bibliographique

partage (k_p) et son unité est (L/kg). Cette isotherme est destinée à de faibles concentrations de molécules élastiques pouvant pénétrer profondément dans les pores pour y remplacer l'adsorbant [159].

b) Isotherme de la classe « H » (Faute affinité)

Le début de la courbe est assez vertical car cette classe a une forte affinité due aux fortes interactions entre les adsorbats et les adsorbants. Elle est considérée comme un cas particulier de la classe « L » et est largement utilisée dans le cas de l'adsorption de polluants organiques sur un matériau adsorbant et notamment en chimisorption, ainsi que dans certains cas d'échange d'ions. Cette isotherme se produit lorsque l'expansion des sites actifs dans la surface de l'adsorbant favorise la pénétration des molécules de soluté [61].

c) Isotherme de la classe « L » (Langmuir)

La classe L a une courbe concave et est la plus largement utilisée de ces types. Par conséquent, elle est concernée par des faibles concentrations d'adsorbat ce qu'indiquent une saturation progressive de l'adsorbant. Donc, Ce type correspond à une adsorption à plat par des molécules bifonctionnelles. Ensuite, cette isotherme se produit lorsque les interactions entre les solutés sont faibles. Cependant, la pente de L-isotherme doit être constante lorsque la concentration en soluté s'approche de zéro lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [160]. Deux sous-ensembles peuvent être distingués dans la courbe, à savoir : 1)- Un plateau asymptotique strict lorsque la capacité d'adsorption est limitée, 2)- Une absence de plateau car l'adsorbant ne montre pas clairement sa capacité d'adsorption limitée [159].

d) Isotherme de la classe « S » (Sigmoidale)

La courbe est sigmoïdale contient un point d'inflexion. Ce type indique l'adsorption coopérative, verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire dans un solvant polaire [59]. Dans laquelle les interactions entre adsorbat sont plus fortes que les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Donc, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure de d'autres molécules. Par conséquent, Cette isotherme est le résultat de coopération de deux mécanismes opposés [14].

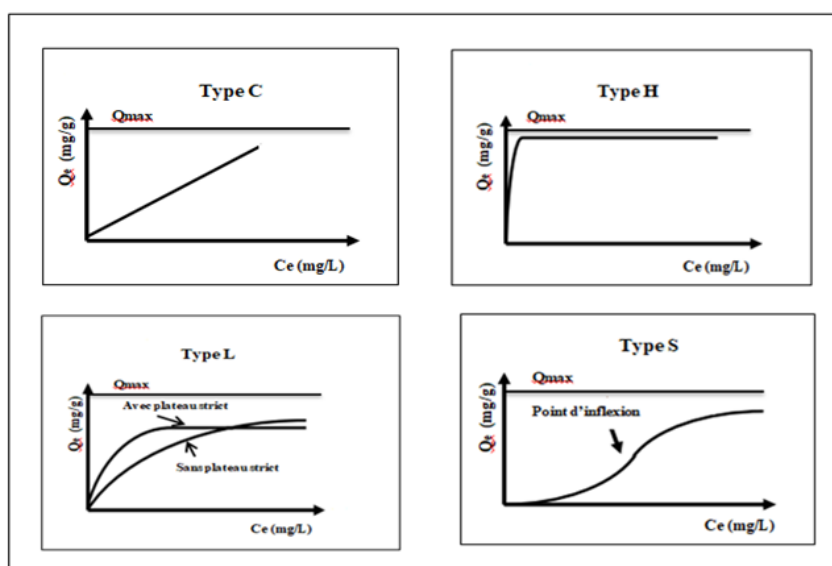


Figure III.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al 1974 [159].

III.8 Modélisation des isothermes

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption pour caractériser le processus d'adsorption. Ces modèles permettent d'expliquer l'approche dans laquelle les isothermes se produisent en raison la répartition équilibrée de l'adsorbant entre le solvant et l'adsorbant [110]. Ainsi, ces modèles se divisent en deux grandes catégories selon leurs paramètres repris dans leur loi :

- a) Modèles de 02 paramètres tels que Langmuir et Freundlich.
- b) Modèles de 03 paramètres tels que Redlich-Peterson [157].

Cependant, les modèles les plus utilisés dans cette thèse sont détaillés ci-dessous :

III.8.1 Modèle d'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus simple à appliquer, il se base sur les 03 hypothèses suivantes :

- 1) Les adsorbats sont adsorbés chimiquement sur un nombre limité des sites actifs bien définis et chaque site actif contient une seule molécule d'adsorbant.
- 2) Une monocouche d'adsorbant va se former à la surface de l'adsorbant lorsqu'il est complètement saturé et que tous les sites actifs sont énergétiquement équivalents.
- 3) Les interactions entre les molécules d'adsorbant n'existent pas.

L'équation du modèle Langmuir s'exprime par :

Partie A : Rappels Bibliographique

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{III.14}$$

Avec : q_e : Quantité d'adsorbant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : Concentration d'adsorbant au temps d'équilibre (mg/L).

K_L : Constant d'équilibre de Langmuir (L/mg).

III.8.2 Modèle d'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est le deuxième modèle le plus utilisé dans les isothermes d'adsorption. Il est basé sur l'hypothèse des sites actifs hétérogènes avec une hétérogénéité énergétique de fixation [161]. L'équation non linéaire du modèle de Freundlich se présente comme suit [162]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{III.15}$$

Avec : q_e : Quantité d'adsorbant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

K_F : Constant du modèle de Freundlich.

C_e : Concentration d'adsorbant au temps d'équilibre (mg/L).

n : Intensité d'adsorption.

Normalement tu n'as pas utilisé la forme linéaire de ces modèles

III.8.3 Modèle d'isotherme de Liu

Le modèle de Liu, est une combinaison de deux modèles standards. Ceux de Langmuir et de Freundlich. Cependant, dans ce modèle, les hypothèses des modèles précédents ne peuvent pas être appliquées [163]. Il est classé au sein des modèles à trois paramètres dont l'hypothèse repose sur la prédiction des sites actifs de l'adsorbant qui ne peuvent pas être de même énergie [164]. De plus, l'adsorbant lui-même peut présenter des sites actifs préférés à occuper par les molécules d'adsorbant. Ainsi, ce modèle est conditionné par la saturation complète des sites actifs de l'adsorbant, ce qui ne retrouve pas dans le modèle de Freundlich. Le modèle de Liu est représenté par l'équation suivante [163] :

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{nL}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{nL}} \quad \text{III.16}$$

Avec : q_e : Quantité d'adsorbant adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption de l'adsorbant (mg/g)

K_g : Constant du modèle de Liu (L/mg).

Partie A : Rappels Bibliographique

C_e : Concentration d'adsorbat au temps d'équilibre (mg/L).

n_L : Exposant sans dimension du modèle de Liu (il peut prendre n'importe quelle valeur positive).

III.8.4 Modèle d'isotherme de Redlich-Peterson

Le modèle Redlich-Peterson est un modèle hybride empirique, qui représente les deux modèles les plus couramment utilisés dans les isothermes, qui sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich [165]. De plus, ce modèle est intégré par 03 paramètres dans son équation. Cependant, il est connu par sa polyvalence de sorte qu'il peut être appliqué dans les systèmes homogènes et même hétérogènes [166]. Ainsi, il est linéairement dépendant de la fonction exponentielle au dénominateur et de la concentration au numérateur générée par le modèle isotherme de Langmuir, ce qui signifie que ce modèle permet d'étudier l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentration [167]. L'équation non-linéaire du modèle de Redlich-Peterson est représentée comme suit [162] :

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g} \quad \text{III.17}$$

Avec : q_e : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g).

K_{RP} : Constant du modèle de Redlich-Peterson (L/g).

C_e : Concentration d'adsorbat au temps d'équilibre (mg/L).

a_{RP} : Constant du modèle de Redlich-Peterson (mg/L)^{-g}.

g : Exposant du modèle Redlich-Peterson (adimensionnel) dont sa valeur doit être comprise entre ($0 \leq g \leq 1$).

III.9 Validation des isothermes

Le choix du modèle d'isotherme d'adsorption optimal qui correspond aux données expérimentales d'équilibre, nécessite une bonne qualité d'ajustement du modèle utilisé. Pour cette raison, il est nécessaire de tester le modèle à travers certaines fonctions d'erreur existantes [168]. Ces fonctions sont : le coefficient de corrélation (R^2), la somme des erreurs au carré (SSE), le test du chi carré non linéaire (χ^2), l'erreur relative moyenne, le coefficient de corrélation de Spearman, la fonction d'erreur fractionnaire hybride, l'écart type en pourcentage de Marquardt, et l'écart type des erreurs relatives [150]. Dans ce travail, nous avons utilisé 04 fonctions d'erreurs les plus couramment utilisés dans les recherches scientifiques.

Partie A : Rappels Bibliographique

III.9.1 Coefficient de corrélation (R^2)

Le coefficient de corrélation R^2 est déterminé par le degré de variabilité qui correspond à la variable dépendante en fonction des variables indépendantes, il est compris entre 0 et 1 ($0 < R^2 < 1$). Ces valeurs proches de 1 donnent un ajustement parfait [150]. L'équation du coefficient de corrélation (R^2) s'exprime comme suit [169]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - \overline{q_{e,exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - \overline{q_{e,exp}})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2} \quad \text{III.18}$$

Avec :

n : Nombre de mesures

$q_{e,cal}$: Capacité d'adsorption théorique issue du modèle isotherme utilisé.

$q_{e,exp}$: Capacité d'adsorption expérimentale des résultats trouvés.

III.9.2 Somme des erreurs au carré (SSE)

Somme d'erreurs au carré (SSE) est utilisé car la fonction d'erreur augmente avec la concentration. Par conséquent, cette fonction donne un meilleur ajustement pour ce cas. Ce qui donné dans la formule suivante [170]:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad \text{III.19}$$

III.9.3 Test du chi carré non linéaire (χ^2)

Le test du chi carré χ^2 non linéaire est l'un des outils les plus largement utilisés pour obtenir un meilleur ajustement. De plus, ce test est atteint en calculant les différentes sommes de carrés entre les données expérimentales et théoriques, et en divisant chaque différence de carré par sa valeur théorique du modèle d'isotherme utilisé [162]. Sa formule est [157]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad \text{III.20}$$

III.9.4 Racine d'erreur quadratique moyenne (RMSE)

RMSE est une mesure de distribution des résidus, pour estimer les performances du modèle mathématiques utilisé. En calculant la différence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la quantité d'adsorption. Par conséquent, l'erreur dans le calcul de la somme indique une augmentation de la valeur RMSE, ce qui affecte négativement la sélection du modèle. En outre, le RMSE est un indicateur de la zone

Partie A : Rappels Bibliographique

la plus concentrée des données autour de la ligne de régression pour un meilleur ajustement du modèle [171]. Sa formule est définie par [172] :

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad \text{III.21}$$

Ainsi, le choix du modèle le plus approprié pour modéliser les données expérimentales nécessite : une valeur de R^2 proche de 1, une χ^2 petite et une RMSE et une SSE tendent vers zéro [173].

III.10 Etude thermodynamique

L'adsorption est connue par le caractère exothermique, qui est affectée par la température. Cela affecte la quantité du couple adsorbant-adsorbat adsorbé par l'échauffement. De plus, la différence de température est importante dans le processus d'adsorption et également dans la désorption car cette différence est considérée comme un facteur de dégradation et d'efficacité [33]. Ce qui est illustré par le schéma suivant (Figure.III.4) [174]:

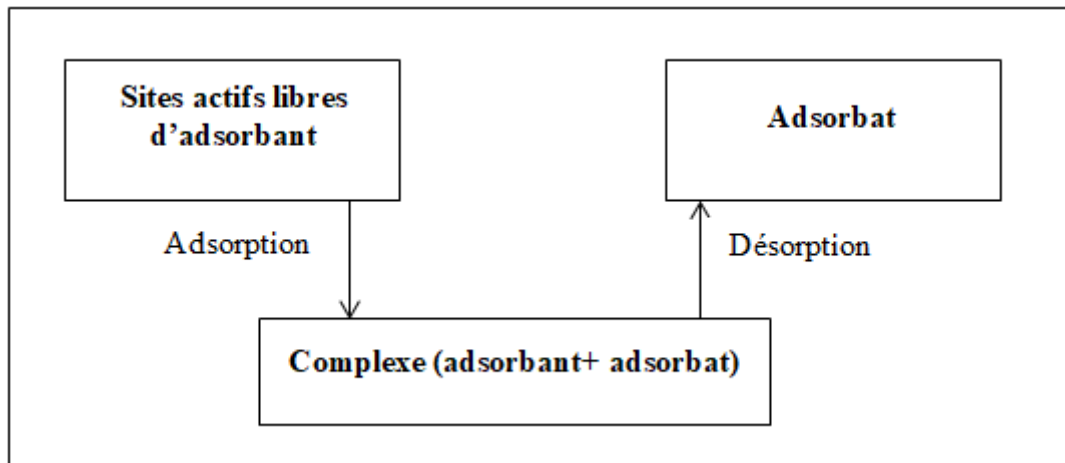


Figure III.4. Schéma descriptif du phénomène thermodynamique d'adsorption
[174].

Cependant, la dépendance du mécanisme d'adsorption à la température est confirmée par le calcul des paramètres de la thermodynamique d'adsorption tels que : l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°). Qui se calcule par les équations suivantes [175] :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad \text{III.22}$$

Partie A : Rappels Bibliographique

$$\text{Où : } K_c = \frac{q_e}{C_e}$$

Avec: ΔG° : Variation d'énergie libre de Gibbs (KJ/mol).

R: Constante du gaz parfait universelle (8.314 J / mol.K).

T: Température absolue de solution (°K).

K_c : Constante d'équilibre thermodynamique (adimensionnel).

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration d'adsorbat au temps d'équilibre (mg/L).

Lorsque K_c est supérieur à 1, ΔG° est inférieur à 0, ce qui signifie une réaction spontanée [62].

La relation entre les trois paramètres de la thermodynamique (ΔG° , ΔH° et ΔS°) est décrite selon l'équation III.25 [176] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{III.23}$$

Avec : ΔG° : Variation d'énergie libre de Gibbs (KJ/mol).

ΔH° : Enthalpie (KJ/ mol)

T: Température absolue de solution (°K = 273 + °C).

ΔS° : Entropie (J/mol.K)

A partir de l'équation III.25, L'adsorption sera favorable dans deux cas [176]:

1. Lorsque la valeur de ΔH° est négative
2. Soit lorsque $T\Delta S^\circ$ est supérieur à ΔH° ($T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$).

Pour calculer les valeurs de ΔH° et ΔS° , en remplaçant l'équation III.25 dans l'équation III.24. De sorte que ce remplacement aboutit à l'équation linéaire de Van't Hoff suivante [177] :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{III.24}$$

Par conséquent, après le traçage de la courbe ($\ln K_c$) en fonction de ($1/T$), la valeur de ΔH° est déduite par la pente et la valeur de ΔS° par l'interception.

Partie A : Rappels Bibliographique

III.11 Conclusion

Cette étude bibliographique montre les principales caractéristiques des biomatériaux adsorbants carbonés. Qu'ils peuvent être utilisés comme des adsorbants alternatifs respectueux de l'environnement et moins coûteux dans l'élimination des colorants présents dans le milieu aqueux et qui marque un danger sur la vie humaine. Cette élimination doit être traitée par le processus d'adsorption qui est considéré comme une meilleure technique d'élimination des colorants grâce à sa simplicité, son fonctionnement facile, son coût abordable et son efficacité d'élimination.

**Partie B : Protocoles
étudiés et outils
expérimentaux**

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

IV. Introduction

Cette partie est une partie transitionnelle qui relie la partie théorique à la partie expérimentale, elle est consacrée à la présentation du système étudié et les outils expérimentaux utilisés. Depuis la détection de la biomasse utilisée et sa préparation détaillée de la collecte, le nettoyage, l'imprégnation et la carbonisation jusqu'au lavage et séchage de l'adsorbant obtenu. Après, la préparation des solutions mères et les étalons des différents colorants utilisés dans cette étude. Ensuite, l'explication des différents instruments expérimentaux tels que le four à moufle, le pH-mètre et le spectrophotomètre UV-visible. De plus, la présentation de différentes analyses structurales et texturales faites pour identifier nos adsorbants préparés. Enfin, la description des protocoles des tests d'adsorption de colorants par différents adsorbants dans un système discontinue simple et binaire et la régénération des adsorbants utilisés

IV.1 Protocole expérimental

IV.1.1 Préparation de la biomasse

Les pétioles de palmiers utilisés dans ce travail ont été collectés dans la Wilaya d'Ouled Djellal, située à environ 100 km au sud-ouest de la Wilaya de Biskra, à laquelle elle appartenait avant 2021 en Algérie. Ils ont été utilisés comme une biomasse pour la production des charbons comme le montre la figure IV.1.



Figure.IV.1. Pétioles des palmiers dattiers (photo au laboratoire LARHYSS).

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Les pétioles de palmier ont été coupés en petits morceaux, lavés puis séchés à 110 °C pendant 48 heures dans une étuve. Le matériau séché a été broyé dans un broyeur et tamisé aux diamètres souhaités entre 0,08 et 0,25mm. Figure IV.2. Décrit les différentes étapes de préparation de la biomasse [178, 179].

Enfin, la biomasse a été préparée en vrac afin de la stocker dans des boîtes jusqu'à sa pyrolyse dans un four à moufle.

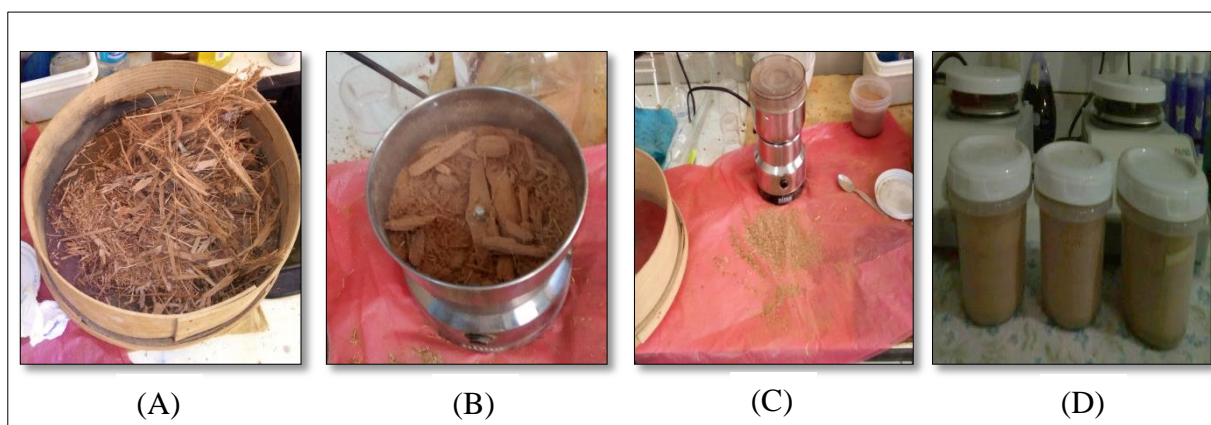


Figure IV.2. Différentes étapes de préparation de la biomasse à partir de pétiole de palmier dattier. [(A) : Couper le pétiole en petits morceaux, (B) : Broyage de la biomasse, (C) : Tamisage de la biomasse, (D) : stockage de la biomasse].

IV.1.2 Pyrolyse de la biomasse

La biomasse est placée dans des creusets en porcelaine, recouvert d'un couvercle, après, quoi elle est pyrolysée thermiquement dans un four à moufle sous une atmosphère pauvre en oxygène pour différentes températures de 500°C à 800 °C avec un intervalle de 100°C comme le montre la figure IV.3. Pendant 3 h avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min [178, 179]. Son objectif est d'obtenir un produit carboné solide (biochar) et d'éliminer tous les composés volatils.

Ensuite, après le processus de pyrolyse, la masse du matériau obtenu est inférieure à la masse initiale en raison de l'élimination des matières volatiles à des températures plus élevées, et cette perte est estimée par le taux de pyrolyse « Burn-off ». Ce rendement s'exprime par la formule suivante [45] :

$$\text{Rendement \%} = \frac{(Masse_{initiale} - Masse_{finale})}{Masse_{initiale}} \times 100 \quad \text{IV.1}$$

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Le tableau IV.1 représente les principaux facteurs qui influent sur le processus de pyrolyse.

Tableau IV.1. Principaux facteurs affectant le processus de pyrolyse.

Variables internes (Matériau)	Variables externes (Pyrolyse)
Vitesse de chauffage (°C/min)	Décomposition thermique des composants chimiques (°C)
Température de pyrolyse finale (°C)	Taille de particule
Temps de pyrolyse (h)	Traitement réalisé sur la biomasse

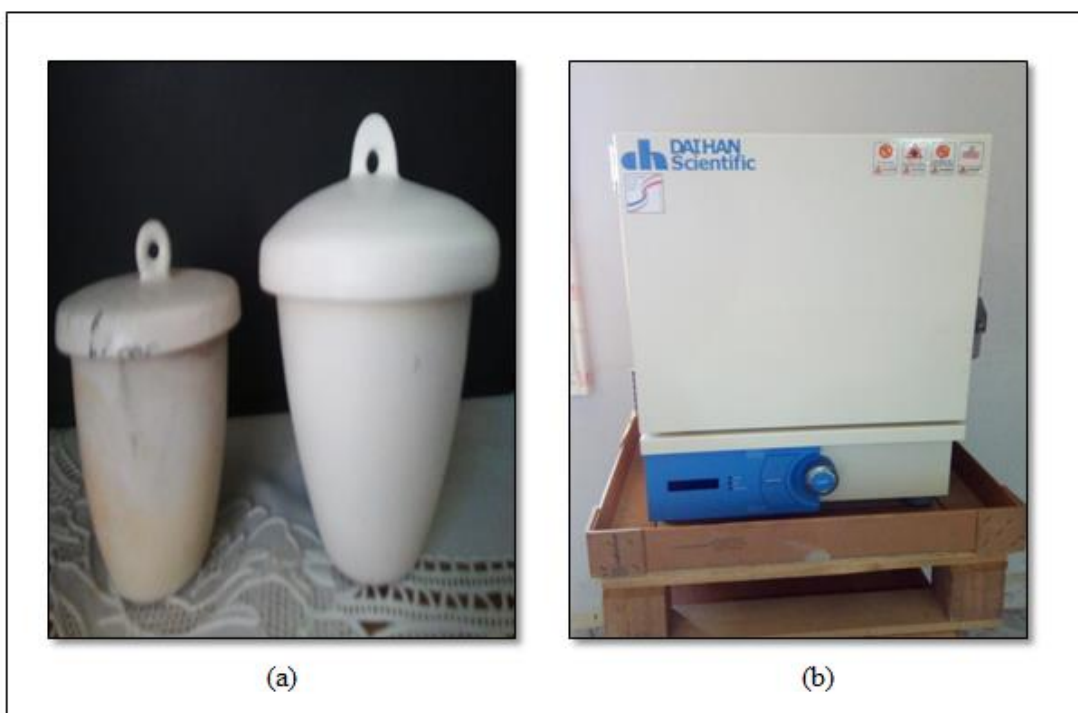


Figure IV.3. Matériel de pyrolyse, [(a) : Creusets en porcelaine, (b) : Four à moufle].

IV.1.2.1 Lavage, séchage et stockage des PP-biochars

Après pyrolyse, le four a été laissé refroidir à température ambiante. Le charbon (appelé PP-biochar) obtenu a été trempé dans une solution de HCl (0,1 M) sous agitation vigoureuse pendant 30 min. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau déionisée pour éliminer tout le chlorure et jusqu'au le pH de filtrat soit neutre [180]. Les biochars résultants ont été séchés à 80 ° C pendant 24 h pour maintenir

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

l'humidité du biochar en dessous de 5% .Les échantillons sont placés un à un dans le mortier et broyés avec la base du pied du mortier pour le rendre lisse, puis stockés dans des dessiccateurs jusqu'à leur utilisation. Pour plus de commodité, les échantillons de biochar PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800 ont été classés en fonction de la température de pyrolyse. Tous les échantillons de PP-biochar ont été pesés avant et après le processus de pyrolyse. La figure IV.4 montre le biochar après qu'il a été séché et retiré du four à la fin des étapes de préparation.



Figure IV.4. Biochar des palmiers dattiers après séchage.

IV.1.3 Préparation d'un charbon magnétique

Ces charbons ont été préparés dans le but d'améliorer les caractéristiques de biochar PP-600 et d'augmenter leur efficacité d'élimination des colorants [181]. Après avoir préparé une quantité de PP-biochar pyrolysé à une température de 600°C, lavé et broyé. La modification par méthode de co-précipitation est basée sur l'addition des deux sels de fer, 2 moles de chlorure ferrique III (FeCl_3), 1 mole de sulfate de fer (FeSO_4) ou chlorure ferreux II (FeCl_2) ont été mélangé avec du biochar PP-600 dans un volume de 200ml d'eau distillée, à 80°C sous gaz inerte N_2 sous agitation constante dans un flacon fermée dans un lit de sable comme le montre la figure IV.5 [182]. Cette étape est suivie d'un ajustement du pH entre 10-12 avec 8 moles d'hydroxyde de sodium (NaOH), pour assurer la précipitation de l'oxyde de fer

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

(Fe_3O_4) qui nécessite un milieu basique [183]. Ce mélange est agité pendant 2 heures et sa réaction s'exprime comme suit [184] :



Ensuite, après le refroidissement de l'échantillon préparé MB-600, celui-ci a été filtré dans un papier filtre de 100 μm de diamètre à l'air libre pendant 24 heures, ce qu'est illustré à la figure IV.6.

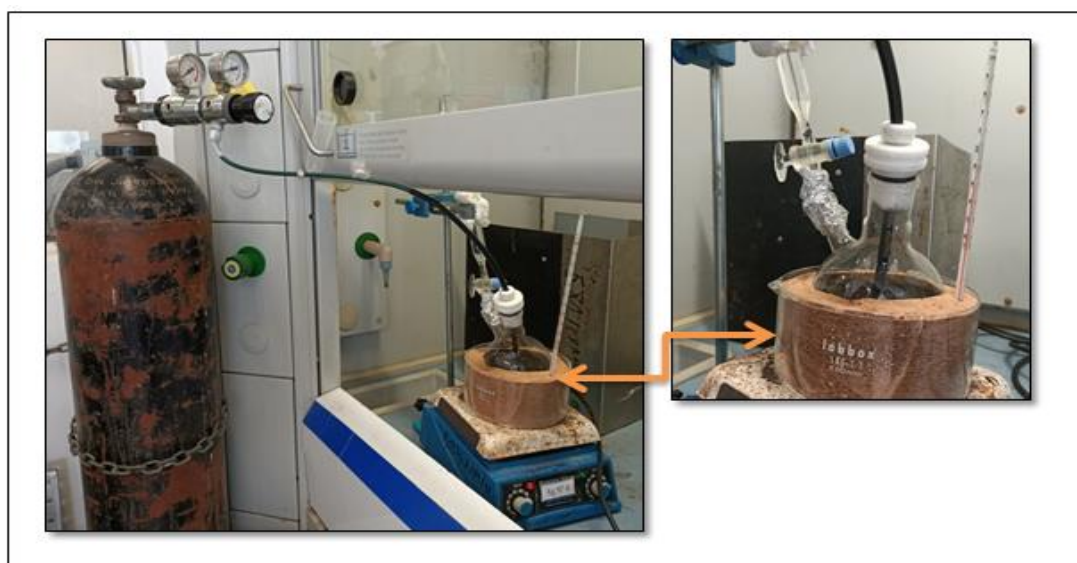


Figure IV.5. Préparation d'un charbon magnétique par co-précipitation du Fe_3O_4 .

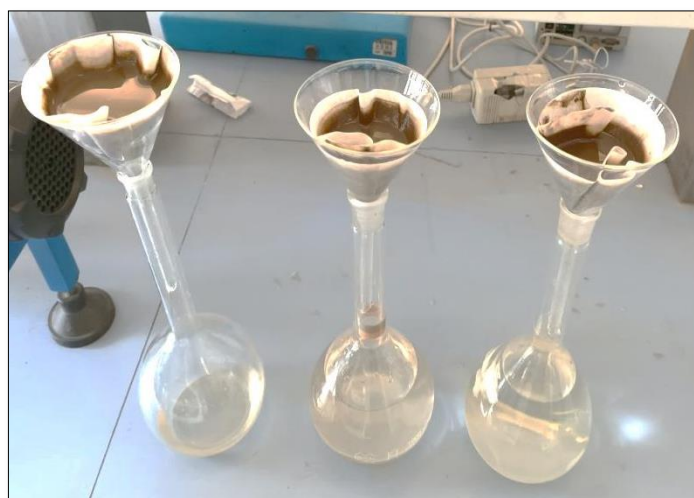


Figure IV.6. Mode de la filtration du charbon modifié à l'air libre.

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

IV.1.3.1 Lavage, séchage et stockage des charbons modifiés

Les échantillons préparés ont été lavés avec l'eau distillée chaude jusqu'à l'obtention d'une eau de filtrat neutre et ait un pH neutre. Les MB-600 ont été placés dans une étuve à une température de 105 °C pendant 12 heures pour absorber toute l'humidité de ces charbons modifiés [184]. Les échantillons séchés ont été broyés avec un mortier pendant 5 minutes et stockés dans des flacons jusqu'à leur utilisation. Les différentes étapes sont illustrées à la figure IV.7.

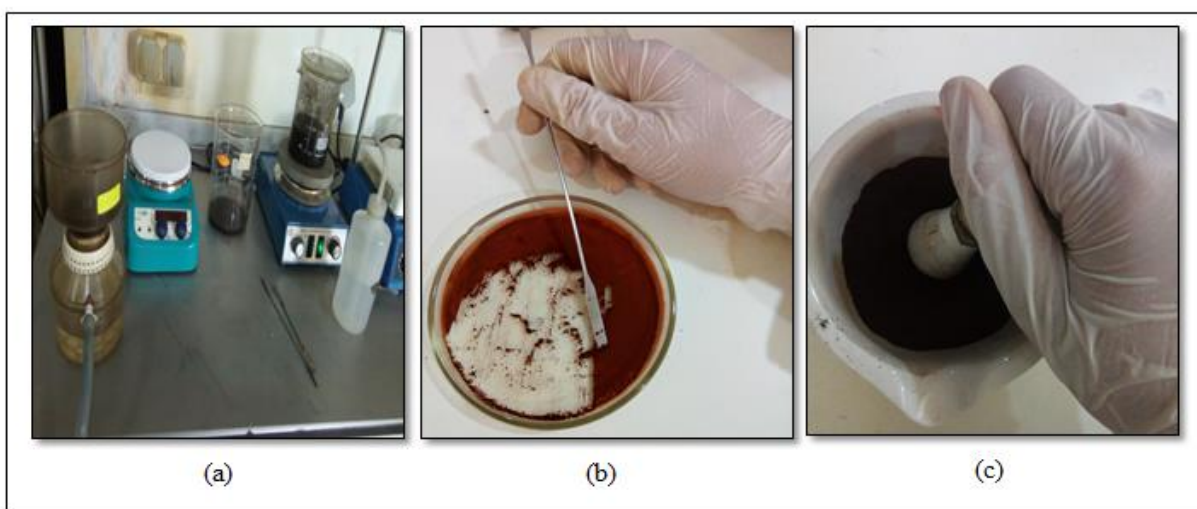


Figure IV.7. Différentes étapes de préparation du charbon MP-600, [(a) : lavage du charbon, (b) : charbon après séchage, (c) : broyage].

IV.1.4 Préparation des solutions mères des différents colorants

Dans cette thèse, deux colorants cationiques ont été préparés dans les différents essais du système simple : le cristal violet (CV) de masse molaire 408g/mol, est connu par sa structure stable dans l'eau, le bleu de méthylène (MB) de masse molaire de 319.86 g/mol, est connu par sa grande solubilité dans l'eau. De plus, deux d'autres colorants synthétiques sont utilisés dans le système binaire à savoir : orange de méthyle (MO), colorant anionique dont la masse molaire est 327.34g/mol, et le vert brillant (VB) est un colorant cationique, dont la masse molaire est de 682.65g/mol.

Toutes les solutions mères des 04 colorants utilisés ont été préparées avec une concentration de 1g/L dans l'eau distillée pour les deux différents systèmes comme le

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

montre la figure IV.8. Ensuite, les solutions étalons ont été préparées à partir d'une concentration de 10 mg/L dilué de la solution mère de chaque colorant.



Figure IV.8. Les différents colorants préparés sous agitation magnétique.

IV.1.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

A partir de la solution fille préparée à une concentration de 10mg/L, une gamme de solutions étalons (0,2-10 mg/L) a été préparée et la figure IV.9 montre les solutions étalons de méthyl orange (MO) et violet de cristal (CV). De plus, cette préparation a pour but de créer différentes courbes d'étalonnage pour les 04 colorants, et ces derniers sont illustrés à la figure IV.10.

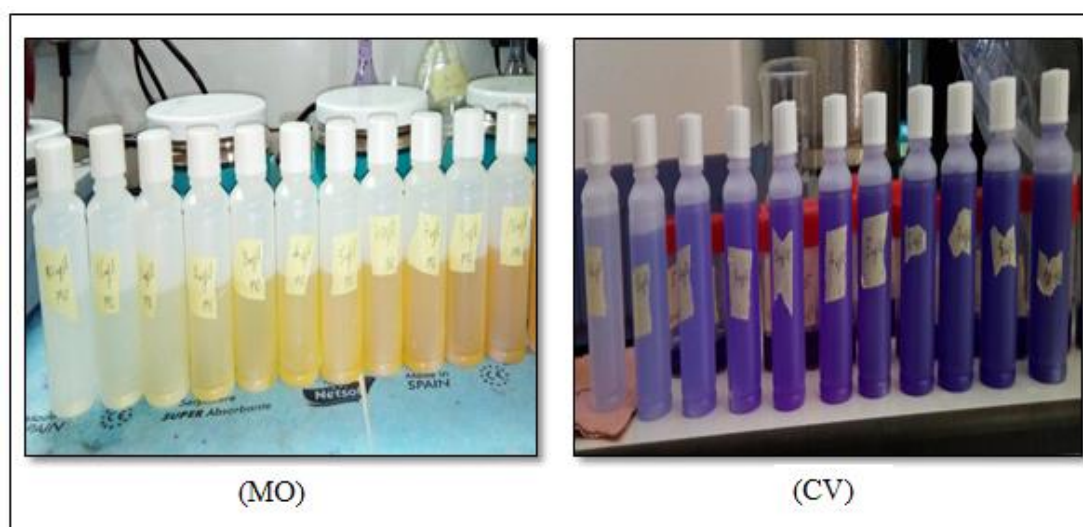


Figure IV.9. Solutions étalons d'Orange de méthyle et violet de cristal.

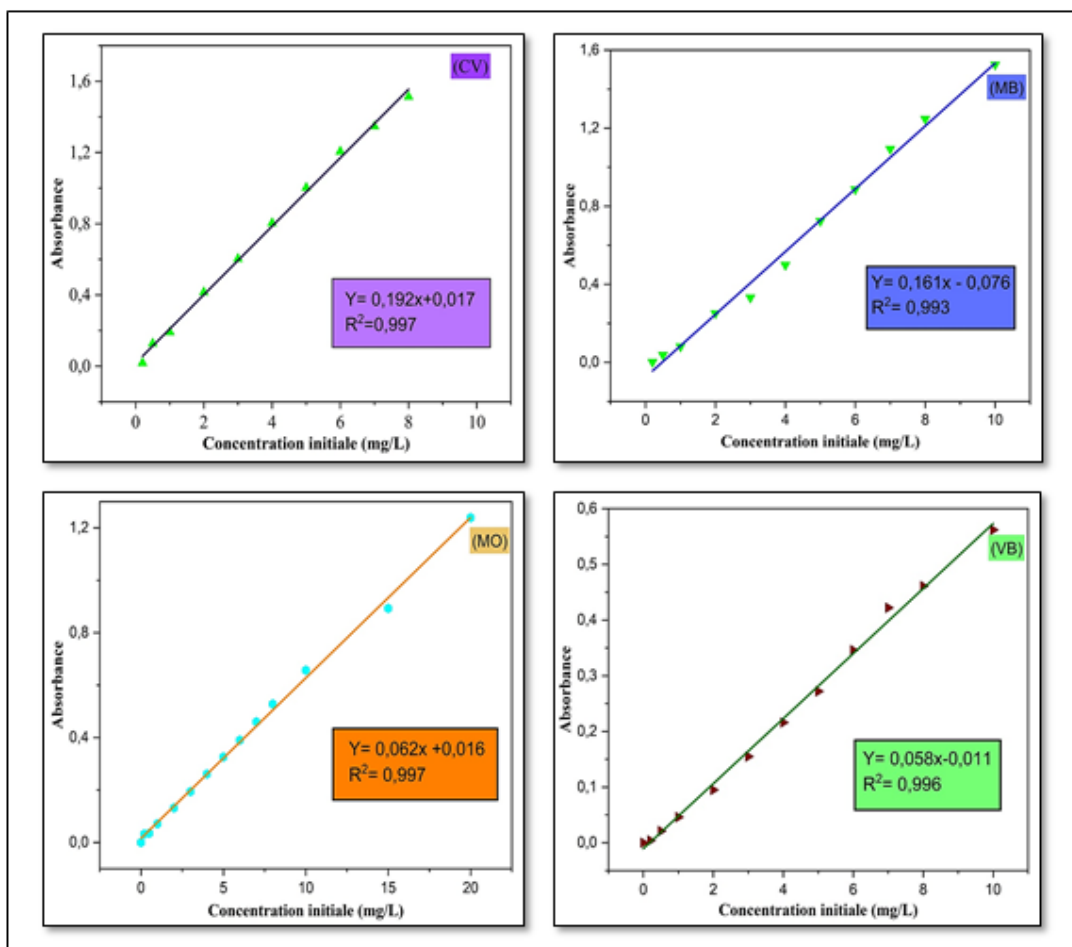


Figure IV.10. Courbes d'étalonnage des différents colorants utilisés.

IV.2 Outils expérimentaux

IV.2.1 Four à moufle

Dans notre travail, le four à moufle de marque DAIHAN SCIENTIFIC, modèle FHX-05 illustré à la figure IV.11 a été utilisé pour la carbonisation des différents charbons préparés. Son intervalle de température est entre 100-1200 °C. Ainsi, Il se compose d'un moufle en céramique recouvert à l'extérieur d'un élément chauffant. Avec une chambre de chauffe totalement dépourvue de résistance dont le but est d'éviter les risques d'endommagement des éléments chauffants lors du chargement des échantillons et de les protéger de la corrosion par évaporation des produits des échantillons. Cette construction permet une température stable à l'intérieur de la chambre [185].

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Cependant, parmi les caractéristiques de ce type de four à moufle sont les suivants [186] :

- ✓ Conçu pour les déterminations des cendres, l'émaillage, les fusions, les allumages et le séchage des précipités.
- ✓ Contrôleur PID numérique
- ✓ Contrôle le plus simple grâce au commutateur Jog-Shuttle et à l'écran LCD
- ✓ Fonction minuterie numérique : 99 h 59 min
- ✓ Fibre céramique avec fil chauffant intégré, chauffage 4 côtés
- ✓ Courtes périodes de chauffage
- ✓ Faible poids et isolation de haute qualité
- ✓ Haute Qualité / Petit Prix.

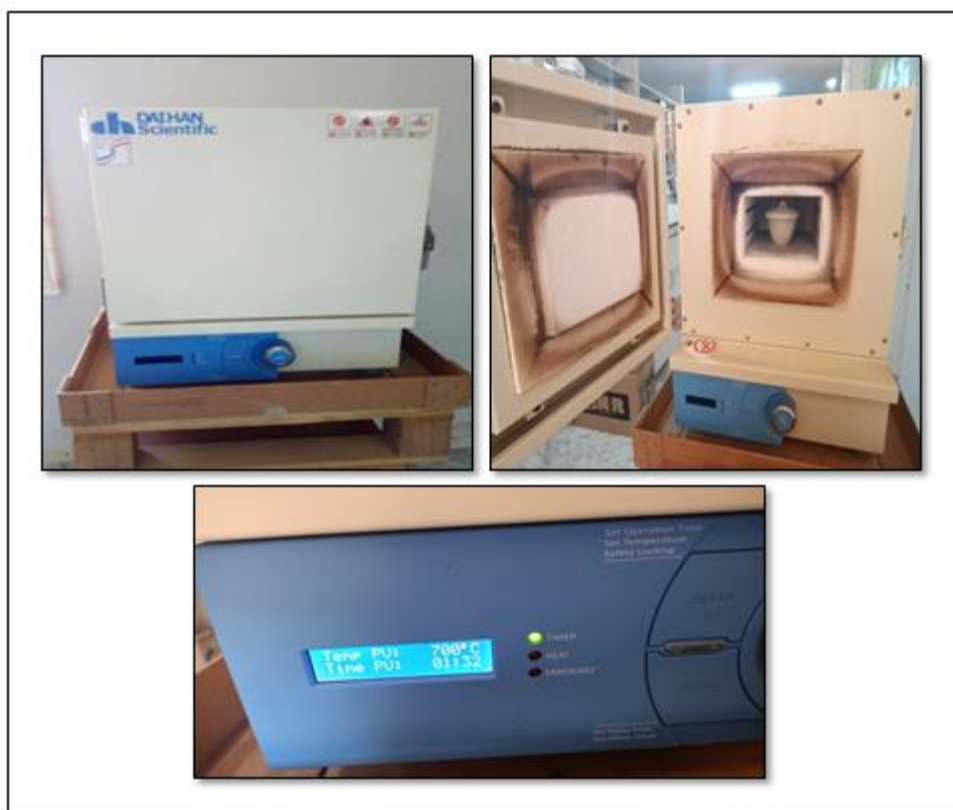


Figure IV.11. Four à moufle DAIHAN SCIENTIFIC (laboratoire LARHYSS).

IV.2.2 Réactifs

Plusieurs réactifs sont employés au cours de ce travail dans différentes manipulations qui sont listés dans le tableau IV.2 ci-dessous :

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Tableau IV.2. Réactifs utilisés dans différents manipulations préparés.

Nom de réactif	Marque de réactif
Eau déminéralisé	Demi-Water (FNR automotive)
Violet de cristal (CV)	Biochem Chemopharma (> 95%)
Bleu de méthylène (MB)	Biochem Chemopharma (> 95%)
Orange de méthyle (MO)	Biochem Chemopharma (> 95%)
Vert brillant (VB)	S.D.Fine Chem Ltd (> 95%)
Chlorure d'hydrogène (HCl)	Biochem Chemopharma (M=11.33mol/L)
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Chim-Oza (M= 40g/mol, > 99%)
Nitrate d'argent (AgNO ₃)	Fluka Chemika (> 99%)
Chlorure de sodium (NaCl)	Sigma-Aldrich (M= 58.44, ≥ 99.5%)
Sulfate de fer II hydraté (FeSO ₄ .7H ₂ O)	Panreac applichem (M= 278.02 g/mol ≥ 99 %)
Chlorure de fer III (FeCl ₃)	Biochem Chemopharma (M= 162.2 mol/L)
Chlorure de fer II (FeCl ₂)	Riedel-de Haën (> 76%)
Solutions Tampons du pH (pH=4, pH=7)	Fluka honeywell (1L)

IV.2.3 Milieu de dilution

IV.2.3.1 Eau distillée

L'eau déminéralisé utilisée dans nos essais synthétiques est de la marque DEMI-WATER fabriquée par la société FNR automotive (Figure IV.12), avec un pH variant entre 5.48 et 5.70, dureté 0% et une conductivité inférieure à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Figure IV.12. Eau distillée DEMI-WATER.

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

IV.2.4 pH- mètre

Est un instrument pour mesurer la nature de la solution acide ou alcaline. Cette nature est basée sur la concentration des ions H^+ , qui est déterminée par l'équation suivante [187] :

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad \text{IV.3}$$

Le pH-mètre utilisé dans notre travail est de la marque INOLAB, modèle WTW pH-7310p qui est illustré à la figure IV.13. L'étalonnage de ce pH-mètre a été réalisé à l'aide de solutions tampons commerciales pH= 4, 7 et 10.



Figure IV.13. Calibrage du pH-mètre INOLAB WTW 7310P disponible au laboratoire LARHYSS.

IV.2.5 Balance électronique

La balance électronique utilisée dans notre travail est une balance de type analytique, modèle Denver instrument PI-214.3 tel qu'illustré à la figure IV.14. Avec une capacité maximale d'environ 210 grammes et un étalonnage interne. Equipé d'une alimentation pouvant atteindre 220 Volts et cet outil permet la mesure dans plusieurs unités de poids, dont les suivantes : g, mg, oz, oz t, lb, ct,gr, momme, dwt, tael, tola, baht et custom.

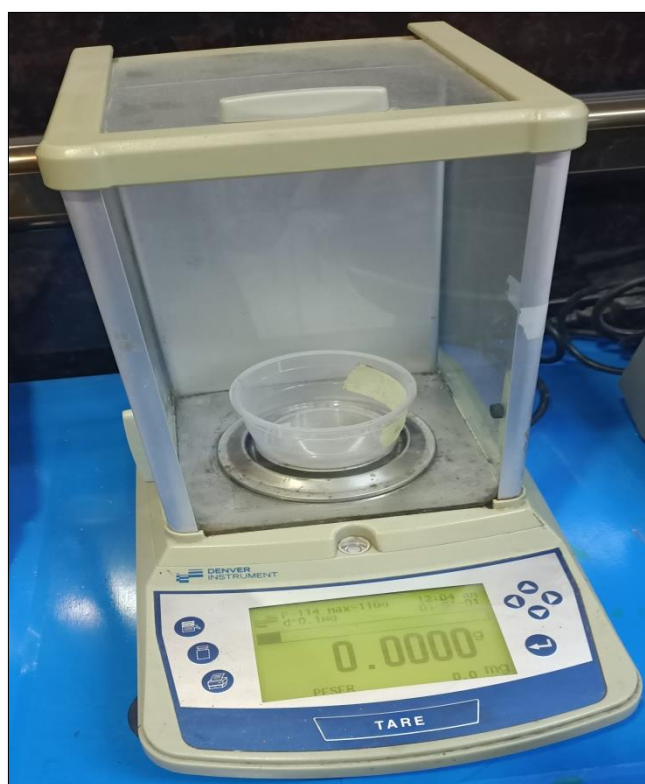


Figure IV.14. Balance analytique du modèle Denver instrument PI-214.3.

IV.2.6 Banc d'agitation magnétique

Dans nos essais d'adsorption, nous avons utilisé des agitateurs magnétiques chauffants permettant d'assurer le mélange et l'homogénéisation des milieux aqueux. Cependant, Chaque agitateur se compose d'un bloc qui contient un aimant à plaque et un moteur qui permet la rotation pour mélanger les solutions à l'aide des barreaux magnétique. Ainsi que deux molettes, l'une pour la vitesse de rotation et l'autre pour la température, comme le montre la figure IV.15 [188].

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

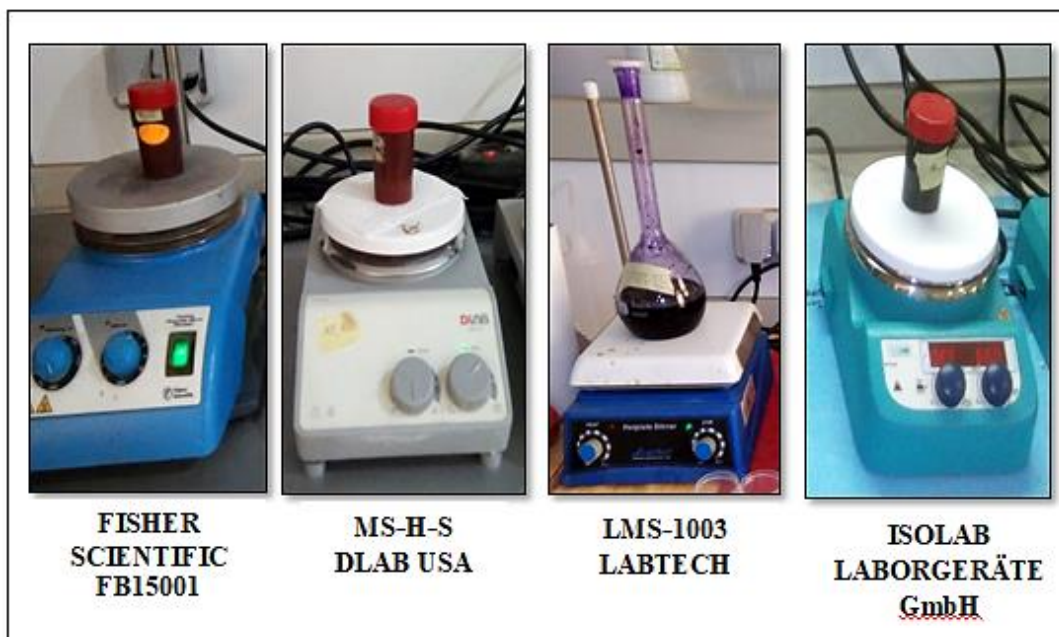


Figure IV.15. Différents agitateurs magnétiques chauffants utilisés.

IV.2.7 Pompe à vide

Une pompe à vide est un dispositif électrique pour filtrer les solutions et séparer la phase solide de la phase liquide [158]. Cette pompe est reliée à un ensemble de filtration à vide d'un volume de 1000 ml au moyen d'un tuyau à vide de 10 mm de diamètre, comme le montre la figure IV.16. La phase solide est recueillie sur une membrane de $0.45\mu\text{m}$ de diamètre. La pompe à vide utilisée dans notre travail est de marque FAITHFUL de type GM-0.5.



Figure IV.16. Système de filtration des solutions préparés par la pompe à vide FAITHFUL de type GM-0.5.

IV.2.8 Spectrophotomètre UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil pour mesurer l'absorbance d'une solution aqueuse selon la loi de Beer-Lambert [104, 189]:

Où :

ϵ : Absorptivité molaire.

d : Longueur du trajet optique.

c : Concentration.

Cet appareil permet de mesurer l'intensité de la lumière qui traverse l'échantillon traité dans une cuvette de 1 cm de largeur et 4 cm de longueur pour une longueur d'onde donnée dans l'intervalle visible est de 350 nm à 800nm dans le visible [94]. Le modèle utilisé dans la spectrométrie d'absorption est SP-3000 PLUS trouvé dans la figure IV.17.



Figure IV.17. Spectrophotomètre du modèle SP-3000 Plus.

IV.3 Techniques d'analyses des charbons préparés

Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés de chaque charbon préparé, comme décrit dans les paragraphes suivants :

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

IV.3.1 Analyse par microscopie électronique à balayage MEB, couplé à la spectroscopie d'analyse élémentaire EDS

Cette technique permet de donner des images à haute résolution des surfaces des échantillons soumis sur la base des interactions qui se produisent entre les électrons et la matière [120]. En balayant la surface de l'échantillon point par point et ligne par ligne. Cela comprend l'observation de la morphologie, de la forme, de la porosité et de l'apparence des grains à la surface du charbon préparé. La technique d'analyse MEB couplée à la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDS) qui identifie les éléments présents à la surface du charbon, au moyen d'un capteur qui mesure l'énergie libérée par les atomes à la surface du charbon lors du transfert d'énergie par les photons X. A partir de là, on obtient les différents éléments chimiques contenus dans le charbon préparé [50].

Dans ce travail, l'appareil d'analyse électronique à balayage (MEB) utilisé est du modèle VEGA3 TESCAN et la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDS) est du modèle CRESSINGTON SPUTTER COATER (108 AUTO) comme le montrent les deux figures. IV.18 et IV.19, respectivement.



Figure IV.18. Appareil d'analyse électronique à balayage (MEB) du modèle VEGA3 TESCAN.



Figure IV.19. Spectroscopie d'analyse élémentaire (EDS) du modèle CRESSINGTON SPUTTER COATER (108 AUTO).

IV.3.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique basée sur l'identification des matériaux par la diffraction des rayons X de la matière. Cette analyse permet de connaître la phase cristalline ou amorphe de différents échantillons, la pureté et la distance inter lamellaire prises selon la loi de Bragg [116, 120]:

$$n\lambda = 2 \times d \times \sin \Theta \quad \text{IV.5}$$

Où :

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

Θ : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Les essais ont été effectués avec un diffractomètre à rayons X du modèle Bruker D8 ADVANCE ECO, qui est illustré à la figure IV.20.



Figure.IV.20. Diffractomètre à rayons X du modèle Bruker D8 ADVANCE ECO (Université de Biskra).

IV.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

Est une technique d'analyse utilisée pour déterminer les fonctions chimiques disponible à la surface du charbon. Le résultat de cette analyse est donné dans un spectre avec un intervalle de longueur d'onde compris entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à l'énergie de vibration des molécules [120]. Ainsi, l'absorption d'un photon IR est associée à une variation du moment dipolaire des molécules, qui se traduit par une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [46].

Les essais ont été effectués par un spectrophotomètre de type LAVALLAB (SPECAC) avec presse hydraulique voir la figure IV.21, et contrôlés par un ordinateur. Les spectres ont été réalisés après la fabrication d'une pastille contenant un échantillon bien broyé et du KBr dans un rapport de 1/100.



Figure IV.21. Spectrophotomètre de type LAVALLAB (SPECAC) avec presse hydraulique (Université de Biskra)[190].

IV.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui consiste à mesurer et à suivre la réduction de masse en fonction du traitement thermique en modifiant la température qui affecte les propriétés physico-chimiques du charbon préparé dans des conditions connues [84]. Le charbon préparé est placé dans un creuset avec un autre creuset vide placé dans le bras de référence de l'analyseur [56]. Il commence à chauffer, la température de cette analyse commence à monter de 30,5°C à 700,5°C avec un pas de 5°C par minute. Ainsi, cette technique permet de connaître et de suivre les différentes évolutions thermiques qui se produisent lors de l'analyse des échantillons [56].

Nos échantillons ont été effectués par un analyseur thermogravimétrique de type DSC (TA-instruments-Q600) comme le montre la figure IV.22, dans un laboratoire dans l'unité de recherche situé à l'université de Sétif.



**Figure IV.22. Analyseur thermogravimétrique (TA-instruments-Q600)
(Université de Sétif)**

III.3.4.1 Analyse thermogravimétrique différentielle (DTG)

La DTG est directement liée à la dérivée massique, ce qui permet de suivre l'évolution de la dérivée massique en analyse thermique avec le changement de température. De plus, cette analyse détermine la valeur maximale de la température à laquelle la réaction de perte se produit [191].

IV.3.5 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Le calcul de la surface spécifique du charbon consiste à déterminer la quantité d'adsorbat nécessaire pour former la monocouche à la surface du charbon préparé. Cette surface est calculée à partir de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui est basée sur le principe des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur un échantillon solide. Ainsi, la surface spécifique a été calculée selon l'équation suivante [192] :

$$S_{\text{BET}} = \frac{(0.1620 \text{ nm}^2) \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2}\right) \times (S_1 + I_1)} \quad \text{IV.6}$$

Où :

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

0.1620 nm² : Surface de la section transversale moléculaire du gaz d'analyse (N₂).

6.023×10²³ : Nombre d'Avogadro.

22414 cm³ : Volume de 1mole de gaz à température et pression standard (STP).

S₁ (g/cm³STP): Pente (C-1/ Q_{BET} × C) du graphe (1/Q(P₀/P-1)) en fonction de P₀/P.

I₁ (g/cm³STP): Intercepter (1/ Q_{BET} × C) du graphe (1/Q(P₀/P-1)) en fonction de P₀/P.

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_0}{P-1}\right)} = \frac{C-1}{Q_{BET} \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Q_{BET} \times C} \quad \text{IV.7}$$

Et
$$C = \frac{S_1 + I_1}{I_1} = \frac{1}{Q_{BET} \times I_1} \quad \text{IV.8}$$

Où :

Q : Qualité adsorbée en volume (cm³/g STP).

C : Indicateur de l'énergie d'adsorption (adimensionnel et positif).

Q_{BET} : Capacité monocouche en volume (cm³/g STP).

P/P₀ : Pression relative.

IV.3.5.1 Mesure des autres propriétés texturales

La surface de Langmuir (S_{Lang}) a été calculée selon l'équation ci-dessous [192]:

$$S_{Lang} = \frac{(0.1620 \text{ nm}^2) \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2}\right) \times S_2} \quad \text{IV.9}$$

$$Q_{Lang} = \frac{1}{S_2} \quad \text{IV.10}$$

$$b = I_2 \times Q_{Lang} \quad \text{IV.11}$$

$$\frac{P}{Q} = \frac{1}{Q_{Lang}} \times P + \frac{1}{b \times Q_{Lang}} \quad \text{IV.12}$$

Où :

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

S_{Lang} (m^2/g) : Surface de Langmuir qui est toujours supérieure à la surface BET pour le même adsorbant.

Q_{Lang} (cm^3/g STP) : Capacité monocouche en volume de Langmuir.

b : Paramètre d'équation de Langmuir.

S_2 (g/cm^3 STP): Pente ($1/Q_{Lang}$) du graphe P/Q en fonction de P .

I_2 (g/cm^3 STP): Interceptor ($1/b \times Q_{Lang}$) du graphe P/Q en fonction de P .

P (kPa): Pression absolue.

Q (cm^3/g STP): Quantité absorbée en volume.

La surface externe et le volume des micro-pores ont été calculés par la méthode t-plot de Boer par les équations IV.13 et IV.14 suivantes:

$$S_{ext} = \frac{S_3 \times \left(10^{10} \frac{A}{m}\right) \times D}{F \times \left(10^6 \frac{cm^3}{m^3}\right)} \quad \text{IV.13}$$

$$V_{mic} = I_3 \times D \quad \text{IV.14}$$

Où:

S_{ext} (m^2/g): Surface externe du matériau.

S_3 (g/cm^3 STP): Pente du graphe Q en fonction de t .

I_3 (g/cm^3 STP): interceptor du graphe Q en fonction de t .

D : Facteur de conversion de densité est égal à $0.0015468 \text{ cm}^3 \text{ liquide/cm}^3 \text{ STP}$.

F : Facteur de correction de surface égale à 1.

V_{mic} : Volume des micropores du matériau.

Avec une épaisseur statistique (t) entre $3,5 \text{ \AA}$ et $5,0 \text{ \AA}$, elle est calculée selon l'équation de HALSEY qui s'exprime par :

$$t = 3.54 \times \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}\right]^{1/3} = 3.54 \times \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)}\right]^{1/3} \quad \text{IV.15}$$

En ce qui concerne la surface des micropores, elle est calculée à partir de la surface BET moins la surface externe selon la formule suivante :

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

$$S_{mic} = S_{BET} - S_{ext} \quad \text{IV.16}$$

Où:

S_{mic} (m²/g): Surface des micropores du matériau.

S_{BET} (m²/g): Surface BET (Brunauer, Emmett et Teller).

S_{ext} (m²/g): Surface externe du matériau.

A la fin, Le volume total des pores (V_{tot}) et le diamètre moyen des pores (L_0) ont été calculés selon l'équation IV.17 et IV.18 respectivement :

$$V_{tot} = \frac{Q_{0.99}}{647} \quad \text{IV.17}$$

$$L_0 = \frac{4 \times V_{tot}}{S_{BET}} \times 1000 \quad \text{IV.18}$$

Où:

V_{tot} (cm³/g) : Volume total des pores du matériau.

$Q_{0.99}$ (cm³/g STP) : Quantité adsorbée en volume à la pression relative (P/P_0) de 0.99.

L_0 (nm) : Diamètre moyen des pores du matériau.

Mais l'énergie d'adsorption caractéristique (E_0) a été calculée selon l'équation IV.19 de Dubinin-Radushkevich :

$$E_0 = \frac{10.8}{L_0} + 11.4 \quad \text{IV.19}$$

Avec :

E_0 (kJ/ mol) : énergie d'adsorption caractéristique.

IV.3.6 Analyse par spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayon X est une technique d'analyse puissante permettant de caractériser la surface d'un matériau en donnant sa composition chimique avec une détection atomique limitée à seulement 1% [49]. Elle dépend de l'effet photoélectrique, qui analyse l'énergie cinétique ($h\nu$) des photoélectrons émis lors de l'irradiation de la surface de l'échantillon préparé tel que les biochars dans cette étude par un faisceau de photons X [193]. L'un des avantages du XPS est qu'il est considéré comme une technique qui s'applique à toute forme de matière, qu'elle soit liquide ou solide sous ses diverses formes ou gazeuses, ainsi qu'aux isolants.

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

Cependant, l'XPS fait la distinction entre les éléments chimiques en utilisant des spectres différents pour chaque élément, qui déterminent la nature chimique exacte du matériau préparé [49]. Les essais d'XPS ont été effectués par un Kratos Axis Ultra avec un rayonnement $AlK\alpha$ (1486,6 eV) Fig.IV.23. De plus, cette analyse permet d'identifier les paramètres suivants [194] :

- Les éléments chimiques présents à la surface du matériau, ainsi que l'état chimique et la quantité présente pour chaque élément.
- l'épaisseur des couches nanométriques en surface à l'état solide.

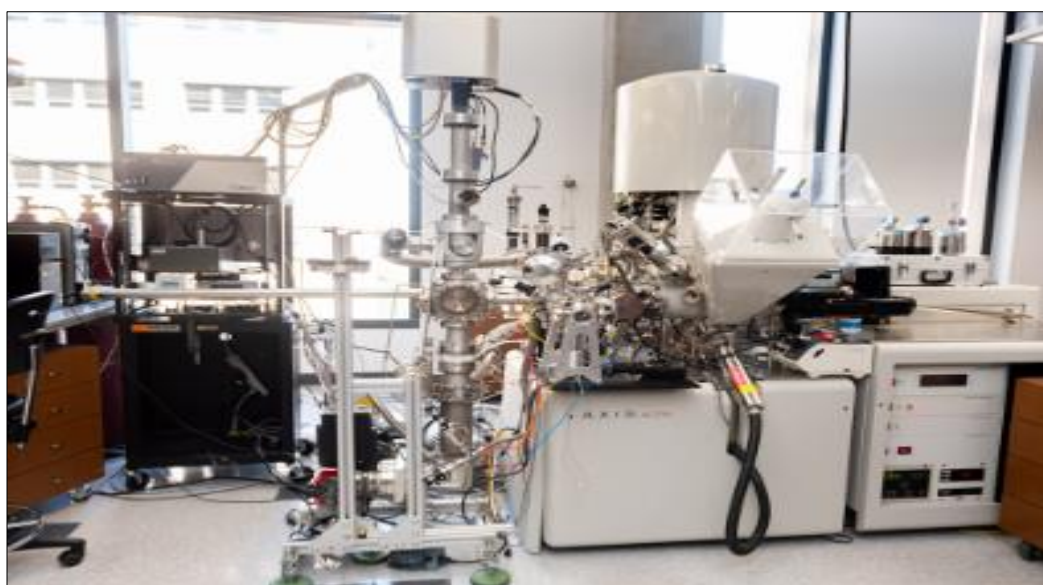


Figure.IV.23. Spectroscopie photo-électronique à rayonnement X de type Kratos Axis Ultra.

IV.3.7 pH du point de la charge nulle pHPCN

Le pH de point de charge zéro ou nulle est la valeur du pH à laquelle la solution aqueuse et le charbon utilisé sont en équilibre avec une charge électrique nulle. Ce point est nécessaire pour connaître le mécanisme d'adsorption qui indique directement la présence d'interactions d'électrostatique. Le pH_{pcn} donnera le caractère le plus dominant du charbon dans l'adsorption, qu'il soit acide ou basique [44]. La détermination du pH_{pcn} a été obtenue à partir de la méthode rapportée par Yoshimasa Amano et al 2012 [195]. A 50 ml de de solution de NaCl (0.01M) en ajoutant 50mg de charbon préparé où le pH initial de chaque flacon a été ajusté par l'addition du HCl (0.1M) ou NaOH (0.1 M). A la fin, En obtenant 11 flacons de pH différents dans la gamme 2-12 ont été agités durant 24heures. Ainsi, Le pH final de chaque flacon a

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

été déterminé par le pH-mètre (INOLAB WTW 7310P). Selon le graphe tracé, la différence entre le pH final et le pH initial ($pH_f - pH_i$) en fonction du pH initial (pH_i). La valeur du point du pH zéro est indiqué par l'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses [195]. Cependant, ce point de charge zéro (isoélectrique) donne deux caractères différents qui sont les suivants [196] :

- Lorsque le pH de la solution est $< pH_{pcn}$, la charge de la surface du charbon préparé est positive en raison de la protonation des groupes acides.
- En revanche, la charge de la surface du charbon préparé est négative lorsque le pH de la solution est $> pH_{pcn}$ en raison de l'ionisation ou de la dissociation des groupes de surface d'oxygène acide tels que les groupes carboxyles et phénoliques.

IV.4 Description des essais d'adsorption en Batch

IV.4.1 L'effet du temps sur l'adsorption des colorants (la cinétique)

La cinétique d'adsorption est considérée comme l'un des tests les plus importants pour suivre le mécanisme d'adsorption et connaître le mode de passage du polluant de la phase liquide à la phase solide. Ce test consiste à déterminer la quantité du polluant (colorant) qui a été adsorbée par le charbon en fonction du temps de contact. Le temps de contact est un facteur nécessaire pour un bon rendement durant le traitement des polluants [32]. Dans notre étude, nous avons traités la cinétique d'adsorption des deux colorants cationique, le violet de cristal (CV) et le bleu de méthylène (MB). Les essais ont été effectués avec le système batch avec différentes concentrations (15mg/l, 30mg/l, 45mg/l, 60mg/l, 90mg/l et 120mg/l) pour le cristal violet sur le biochar PP-700 et une concentration de 20mg/l pour le bleu de méthylène (MB) sur les trois biochar PP-500, PP-600, PP-800 durant 6 heures comme temps de contact. 50ml de solution aqueuse dans 50mg de biochar préparé pour un pH de solution (pH_{CV} initial = 5.5 et pH_{MB} initial = 6.20). Les échantillons de chaque test sont placés dans des agitateurs magnétiques à température ambiante avec une vitesse d'agitation de 600tr/min. Ensuite, les échantillons sont prélevés à des moments prédéterminés comme le montre la figure IV.24, qui sont filtrés à l'aide d'une pompe à vide avant que leurs absorbances soient lues sur un spectrophotomètre UV-Vis SP-3000 Plus avec une longueur d'onde $\lambda_{max}=590$ nm pour le CV et $\lambda_{max}=664$ nm pour le MB. A

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

partir les résultats trouvés, des courbes de la capacité d'adsorption (Q_t , mg/g) en fonction du temps (t , min) ont été tracées. Puis, plusieurs modèles cinétiques sont appliqués pour dériver le modèle le plus proche des différents essais effectués avec la détermination des paramètres nécessaires à la cinétique d'adsorption. 04 modèles cinétiques ont été utilisés qui sont : le pseudo-premier-ordre (PPO), le pseudo-second-ordre (PSO), le modèle d'Elovich et le modèle d'Avrami.

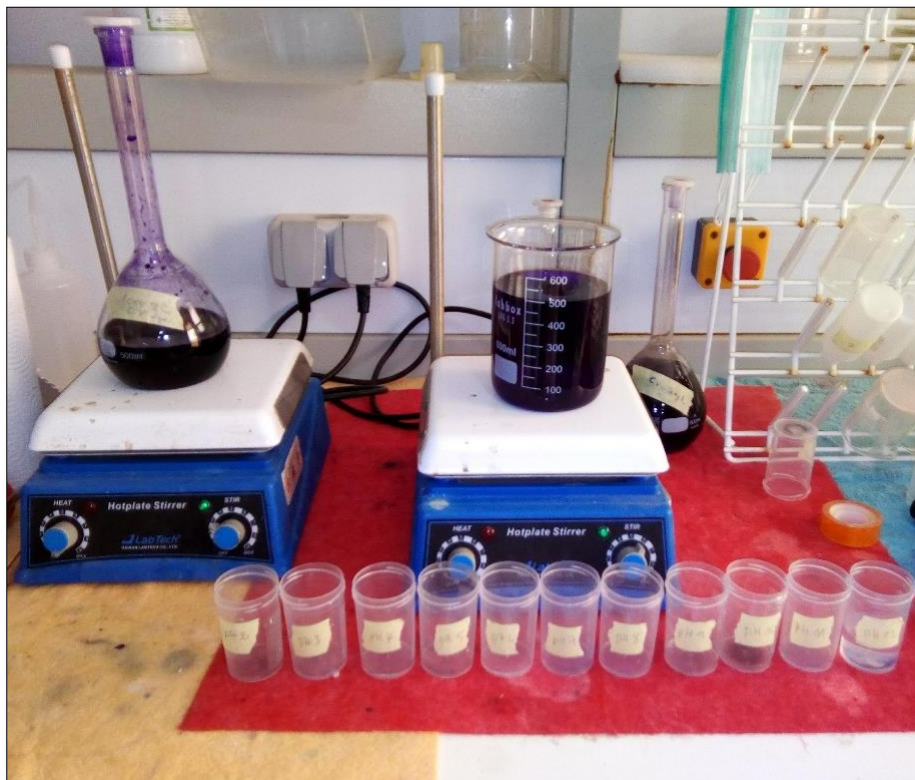


Figure IV.24. Essai de la cinétique d'adsorption du CV par biochar PP-700

IV.4.2 L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants (L'isotherme)

Le test d'isotherme d'adsorption permet de connaître la nature de l'adsorbant et les interactions qui se produisent entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Elle consiste à déterminer la quantité du colorant qui a été adsorbée en fonction de la quantité du colorant restant en solution [120]. Dans notre étude, l'isotherme d'adsorption a été étudiée selon des concentrations initiales différentes qui se varient entre 2-300 mg/l pour le CV par le biochar PP-700 comme le montre la figure IV.25 et de 2-500 mg/l pour le MB par les biochars préparés PP-500, PP-600, PP-800. 50 mg de solution aqueuse pour les différentes concentrations avec 50 mg de biochar préparé avec un pH

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

de la solution et dans une température ambiante. 14 échantillons pour le CV et 10 échantillons pour le MB dans chaque biochar ont été placés dans des agitateurs magnétiques avec une vitesse de 600tr/min durant un temps de contact de 4 heures. Ces échantillons sont passés à la filtration avec la pompe à vide et puis au spectrophotomètre pour lire l'absorbance de chaque échantillon. Afin de tracer les courbes de la capacité d'adsorption en équilibre (Q_e , mg/g) en fonction de la concentration de soluté en équilibre (C_e , mg/L). La modélisation des isothermes permet de déduire les paramètres essentiels d'isotherme, et de trouver le modèle le plus adéquat à la courbe tracée. Les modèles d'isothermes d'adsorption utilisés sont : le modèle de Langmuir, de Freundlich, de Redlich-Peterson et de Liu.



Figure IV.25. Essai d'isotherme d'adsorption de CV par biochar PP-700.

IV.4.3 L'effet de pH sur l'adsorption des colorants

Le pH affecte le processus de l'adsorption en général et l'adsorbant en particulier, ce qui est indiqué par le changement de la charge de la surface d'adsorbant utilisé. Ainsi que de l'ionisation des groupes fonctionnels, ce qui lui donne une grande importance. Et cela fait que ce paramètre a une grande influence sur le résultat du processus d'adsorption [197]. Ce test a été réalisé en préparant 11 flacons de 50ml de la solution de polluant utilisé (CV) avec une concentration initiale de 15mg/L et avant d'ajouter du charbon, les échantillons ont été ajustés avec un pH compris entre 2-12 en ajoutant deux solutions témoins soit par 0.1 M d'acide chlorhydrique (HCl) ou par 0.1 M de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Puis, les échantillons ajustés ont été placés dans des agitateurs magnétiques à 600tr/min pendant 5 minutes et une quantité de 50mg du charbon préparé (PP-700 pour le CV) a été ajoutée à chaque flacon. Ensuite, les flacons ont été fermés et laissés sous agitation pendant 4 heures à une température

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

ambiante de 25°C comme le montre la figure IV.26. Après, ces échantillons ont été passés à la filtration par une pompe à vide avec d'un filtre de 0.45µm. De plus, l'absorbance de ces échantillons filtrés a été lue avec spectrophotomètre UV-Vis SP-3000 Plus. Avec une longueur d'onde de $\lambda_{\max}=590$ nm pour le CV. Les résultats trouvés ont été traduits dans la courbe de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e , mg/g) en fonction du pH initial. Ensuite, la courbe tracée a été interprétée en fonction des étapes d'évolution du processus d'adsorption avec le pH initial en déduisant l'effet du pH sur ce processus.



Figure IV.26. Effet du pH sur le CV par biochar PP-700.

IV.4.4 L'effet de la température sur l'adsorption des colorants (thermodynamique)

La température est un paramètre qui indique la nature du processus d'adsorption, soit exothermique ou endothermique. Un changement de température d'adsorption entraîne un changement de la capacité d'adsorption. Par conséquent, une augmentation de température provoque une augmentation de la vitesse de diffusion des particules d'adsorbat leur permettant de pénétrer dans les pores de l'adsorbant et impliquant un processus plus rapide [84]. Le test de l'effet de la température a été réalisé dans une plage de température comprise entre 20 et 50°C. 4 échantillons ont été préparés à partir de 50 ml de solution de CV avec une concentration initiale de 15 mg/L avec un pH initial de solution (CV). Ils ont placés dans des agitateurs magnétiques à une vitesse d'agitation de 600tr/min et à différentes températures (20,

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

30, 40 et 50°C), puis ajoutés 50mg de biochar PP-700 et fermés les flacons pour pendant 4 heures. Les échantillons finals ont été filtrés puis passés au spectrophotomètre pour lire leurs absorbances. Les résultats obtenus permettent de tracer l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e , mg/g) en fonction de la température (T , °C). Cette courbe permet de déterminer la nature du processus d'adsorption.

IV.4.5 L'Effet de la force ionique sur l'adsorption

L'effet de la force ionique est de déterminer l'activité des ions présents (Cationiques ou anioniques) dans une solution aqueuse, ce qui permet de déterminer l'effet de la force ionique sur la quantité adsorbée. De plus, ce test dépend principalement de la nature de l'adsorbat et même de l'adsorbant utilisé et des agents ajoutés pour suivre la force ionique [197]. Dans cette étude, le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé pour tester l'effet de la force ionique. En préparant 50 ml d'échantillons de solution de CV d'une concentration initiale de 15mg/L et en ajoutant du NaCl à des concentrations initiales de 0 à 1 M, qui ont été placés sur des agitateurs magnétiques à 600 tr/min. Ensuite, en ajoutant 50 mg de biochar PP-700 en fermant les flacons et en les laissant sous agitation pendant 4 heures à une température ambiante de 25° C. les échantillons résultants ont été filtrés et passés au spectrophotomètre pour lire leurs absorbances afin de tracer la courbe de la quantité adsorbée (Q_e , mg/g) en fonction de la concentration initiale de NaCl (C_0 , mg/L). A partir de cette courbe, on détermine l'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption du soluté, ce qui permet d'estimer la présence d'attractions électrostatiques et leur influence sur le mécanisme d'adsorption de cette étude.

IV.4.6 Régénération des charbons

La régénération de l'adsorbant est souvent utilisés dans le processus d'adsorption pour un double objectif d'être environnemental et économique au même temps [198]. Ce test est basé sur la réutilisation du charbon pour plusieurs fois tout en conservant son efficacité de traitement des colorants. Après un certain nombre de cycles, le charbon est colmaté et il doit être lavé avec 0.1M d'acide chlorhydrique (HCl) puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Puis, il passe à l'étuve pour sécher pendant 12 heures successives. Ensuite, le charbon va reprendre son efficacité élimination d'adsorbat cette étape est appelée la désorption [199]. Dans

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

notre travail, le biochar PP-700 a été régénéré avec 02 concentrations initiales de CV de 15mg/L et 30mg/L. 50 ml de solution a été préparé avec 50mg de biochar PP-700 et a été agité pendant 4 heures. Après chaque test, le biochar PP-700 est filtré puis placé dans l'étuve à une température de 80°C pour sécher, et prêt pour un nouveau test. Au quatrième cycle d'adsorption, le pourcentage d'élimination des solutés diminue en dessous de 50 % et le biochar PP-700 se colmate. Cela nécessite de laver le biochar, pour restaurer l'efficacité d'élimination, qui peut revenir à 99% de sa capacité d'adsorption du colorant. Le pourcentage d'élimination du colorant CV est calculé selon l'équation III.3.

IV.4.7 Principe du système binaire

Les résidus de l'industrie textile sont constitués de plusieurs colorants et de plusieurs produits chimiques, et pour être plus proche de la réalité, il est nécessaire d'étudier un système d'adsorption binaire consistant à mélanger deux colorants dans un même mélange en même temps. L'étude du système binaire permet de connaître et de suivre les interactions qui se produisent entre deux mélanges de colorants, et leur compétition pour les sites actifs de l'adsorbant lors du processus d'adsorption [120]. L'évaluation des interactions dans le système binaire se fait selon le rapport entre la capacité d'adsorption du colorant dans le système binaire ($q_{\text{mélange}}$) et la capacité d'adsorption du colorant dans le système simple (q_{colorant}). Ce rapport peut identifier trois différents types d'impacts qui sont les suivants [120] :

- Impact non-interaction ($\frac{q_{\text{mélange}}}{q_{\text{colorant}}} = 1$) : l'impact du mélange de colorant en solution égale son impact individuel.
- Impact synergique ($\frac{q_{\text{mélange}}}{q_{\text{colorant}}} > 1$) : l'impact du colorant dans le mélange est supérieur à son impact individuel et le processus d'adsorption est favorable.
- Impact antagonisme ($\frac{q_{\text{mélange}}}{q_{\text{colorant}}} < 1$) : l'impact du colorant dans le mélange est inférieur à son impact individuel et le processus d'adsorption est réduit.

Dans ce travail, le système binaire a été appliqué uniquement pour les tests de la cinétique d'adsorption de différents colorants (MB, MO, VB) avec la présence permanente du colorant principal étant le violet de cristal (CV) afin de déterminer l'effet de chaque colorant dans le système. Ces tests ont été réalisés sur 3 paires de

Partie B : Protocoles étudiés et outils expérimentaux

colorants, le colorant CV avec le colorant MB avec une concentration initiale de 30mg/L, dans un volume de 50ml du mélange contenant 25ml de chaque colorant, avec l'ajout de 50mg du biochar PP-700. Après avoir agité le mélange pendant 4 heures, les échantillons ont été filtrés et passés directement à un spectrophotomètre pour lire leur absorbance, une fois à la longueur d'onde maximale de $\lambda_{\max CV} = 590$ nm, et de nouveau à la longueur d'onde du second colorant utilisé $\lambda_{\max MB} = 664$ nm. Ainsi, le colorant CV avec le colorant MO à une concentration initiale de 45mg/L ($\lambda_{\max CV} = 590$ nm et $\lambda_{\max MO} = 464$ nm). Cependant, le colorant CV avec le colorant VB à une concentration initiale de 15 mg/L ($\lambda_{\max CV} = 590$ nm et $\lambda_{\max VB} = 625$ nm). Les deux équations suivantes ont été utilisées pour déterminer la concentration de chaque colorant dans le système binaire [120]:

$$C_{\text{Colorant1}} = \frac{k_{C22} \times d_1 - k_{C21} \times d_2}{k_{C11} \times k_{C22} - k_{C12} \times k_{C21}} \quad \text{IV.20}$$

$$C_{\text{Colorant2}} = \frac{k_{C11} \times d_2 - k_{C12} \times d_1}{k_{C21} \times k_{C22} - k_{C12} \times k_{C21}} \quad \text{IV.21}$$

Où :

k_{C11} : La valeur de la pente de la courbe d'étalonnage avec la longueur d'onde du colorant 1.

k_{C12} : La valeur de la pente de la courbe d'étalonnage avec la longueur d'onde du colorant 2.

k_{C21} : La valeur de la pente de la courbe d'étalonnage avec la longueur d'onde du colorant 1.

k_{C22} : La valeur de la pente de la courbe d'étalonnage avec la longueur d'onde du colorant 2.

d_1 : Les absorbances lues à la longueur d'onde du colorant 1.

d_2 : Les absorbances lues à la longueur d'onde du colorant 2.

C_1 : La concentration du colorant 1 après équilibre.

C_2 : La concentration du colorant 2 après équilibre, le violet de cristal (CV) permanent dans tous les tests du système binaire.

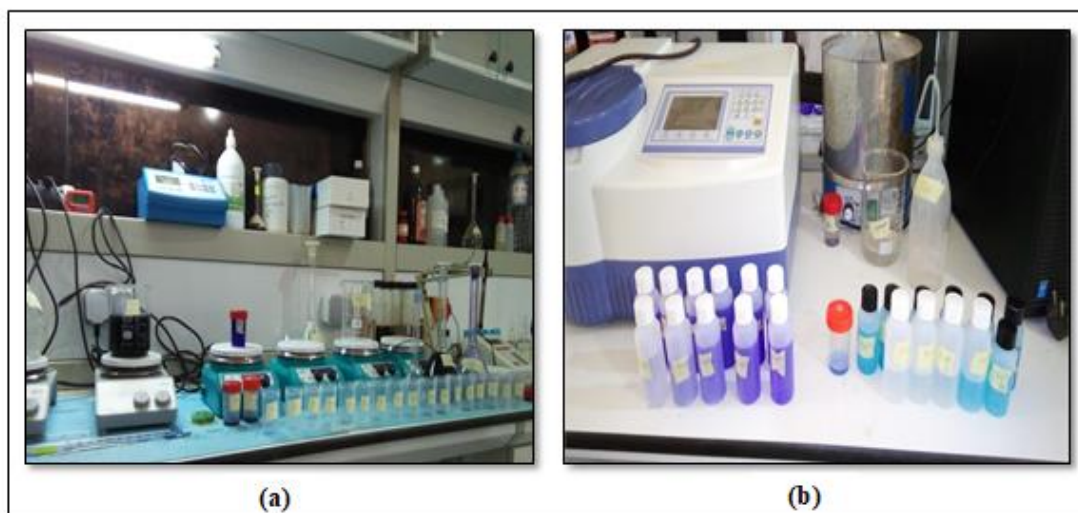


Figure IV.27. Etapes de préparation de test de cinétique d'un système binaire entre le CV et MB avec une concentration de 30mg/L : [(a) Test de la cinétique du système binaire entre le CV et M, (b) les étalons des deux colorants pour lire l'absorbance de chaque échantillon du système binaire].

IV.5 Conclusion

Cette partie permet de connaître la nature de la biomasse utilisée, qui est constituée de pétioles des palmiers dattiers, ainsi que les différents adsorbants utilisés et leurs préparations. En commençant par les biochars qui ont été pyrolysés à différentes températures entre 500°C et 800 °C avec un pas de 100. De plus, le charbon magnétique MB-600. Ces adsorbants ont été soumis à plusieurs analyses structurales et texturales, pour identifier leurs propriétés et conclure à de bons adsorbants capables d'éliminer les colorants étudiés, à travers différents tests d'adsorption, dans un système simple et binaire en mode batch. Enfin, les adsorbants préparés ont été régénérés en vue de leur réutilisation.

Partie C : Résultats et discussions

Partie C : Résultats et discussions

V. Introduction

Cette partie est purement expérimentale, et se divise en 3 points principaux, qui sont les suivants :

Tout d'abord, l'étude des caractérisations des charbons préparés dans l'objectif d'identifier leurs propriétés texturales et structurales. Les techniques utilisées sont : IRTF, MEB-EDS, DRX, BET, XPS et ATG-DTG. De plus, la détermination de pH à point de charge nulle pour connaître le comportement du charbon lors du processus d'adsorption.

Deuxièmement, l'étude expérimentale des différents tests d'adsorption du colorant CV par le PP-700 et du colorant MB par les PP-500, PP-600, PP-800 dans un système simple en mode batch et dans le système binaire en utilisant 03 paires (CV/MB), (CV/VB) et (CV/MO) par le PP-700 avec leur modélisation. Ensuite, l'étude de la régénération de biochar (PP-700).

Troisièmement, l'optimisation de l'élimination du colorant bleu de méthylène MB sur l'échantillon MB-600 à l'aide du logiciel Minitab17 à travers la méthode de Taguchi. Afin de réduire le nombre des tests expérimentaux et d'étudier un grand nombre des facteurs.

V.1 Caractérisation des différents adsorbants préparés à partir des pétioles des palmiers

V.1.1 Rendements

Les rendements en PP-biochar préparés par une simple pyrolyse sont présentés dans le tableau V.1. Ils sont calculés à partir de l'équation de rendement IV.1. Les résultats obtenus indiquent que le rendement diminue en augmentant la température de 500 °C à 800 °C. Ainsi, dans le biochar PP-500, le rendement marqué est d'environ 23.7% et commence à diminuer progressivement jusqu'à atteindre 22.3% à 600°C. La baisse se poursuit et s'accélère, atteignant 18.9% à 700°C, pour finir à 12,7% dans le biochar PP-800, comme le montre la figure V.1. Cette diminution est liée à la stabilité des celluloses, hémicelluloses et lignines dans le biochar [200]. Cela explique l'effet direct

Partie C : Résultats et discussions

de la température sur la quantité de biochar produite [201]. Parce que la pyrolyse de la biomasse de pétiole du palmier dattier (PP) à haute température provoque la décomposition totale de la matière organique, ce qui implique une forte production de gaz (H_2O , CO , CO_2 et CH_4) issus de réactions thermiques aux températures les plus élevées. Par conséquent, le rendement d'activation dépend de la quantité de carbone présent dans la biomasse de PP qui a réagi (à haute température) pour former des liaisons entre les atomes d'oxygènes (O) et d'hydrogènes (H) [44].

Tableau V.1. Rendements de l'activation physique des différents biochar PP.

Echantillons	Température de pyrolyse (°C)	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Rendement (%)
PP-500	500	19.6	4.64	23.7
PP-600	600	11.57	2.58	22.3
PP-700	700	26.2	4.94	18.9
PP-800	800	12.46	1.58	12.7

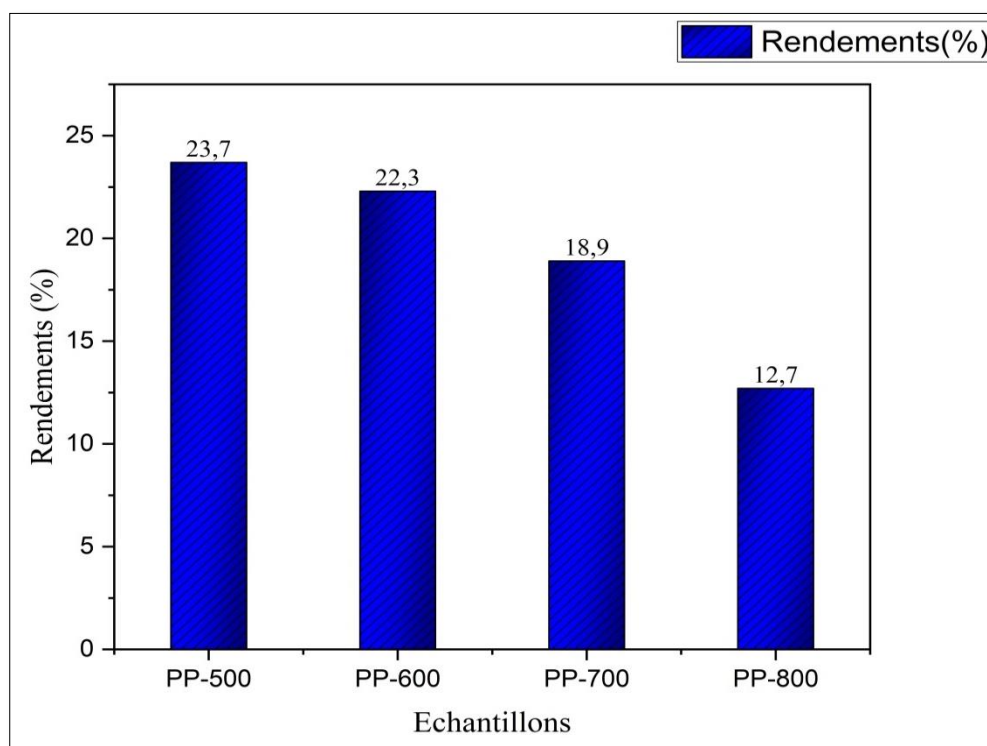


Figure V.1. Rendements de pyrolyse à différentes températures.

Partie C : Résultats et discussions

V.1.2 Spectres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

V.1.2.1 Biochars de PP

Les principaux groupes fonctionnels des échantillons préparés pour le biochar PP à différentes températures de pyrolyse obtenus lors de l'analyse IRTF ont été présentés à la figure V.2. Les spectres obtenus ont été placés dans la gamme $4000-400\text{ cm}^{-1}$ et chaque spectre montre 5 groupes fonctionnels majeurs sur la surface de biochar. Ainsi, les premiers groupes fonctionnels de chaque biochar PP sont situés entre $3437-3440\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux vibrations d'étirement d'hydroxyles (O-H) [202]. Puis, les groupes de doubles liaisons du carbone (C = C) sont placés dans $1625-1650\text{ cm}^{-1}$ [203] et les groupes contenant de l'oxygène (C-O) sont plus intensément présentés à 1178 cm^{-1} qui identifient les acides carboxyliques [204]. Alors que les groupes fonctionnels (C-H) sont représentés entre $753\text{ et }780\text{ cm}^{-1}$ [205]. Enfin, les groupes fonctionnels de type (C-H) situés à 590 cm^{-1} indiquent la présence des chaînes aromatiques dans le biochar PP [206]. De plus, ces groupes sont décrits en détail dans le tableau V.2. Mais les spectres diffèrent entre eux aux points de départ, et cette différence est due à l'augmentation de la température, qui peut détruire certains groupements fonctionnels.

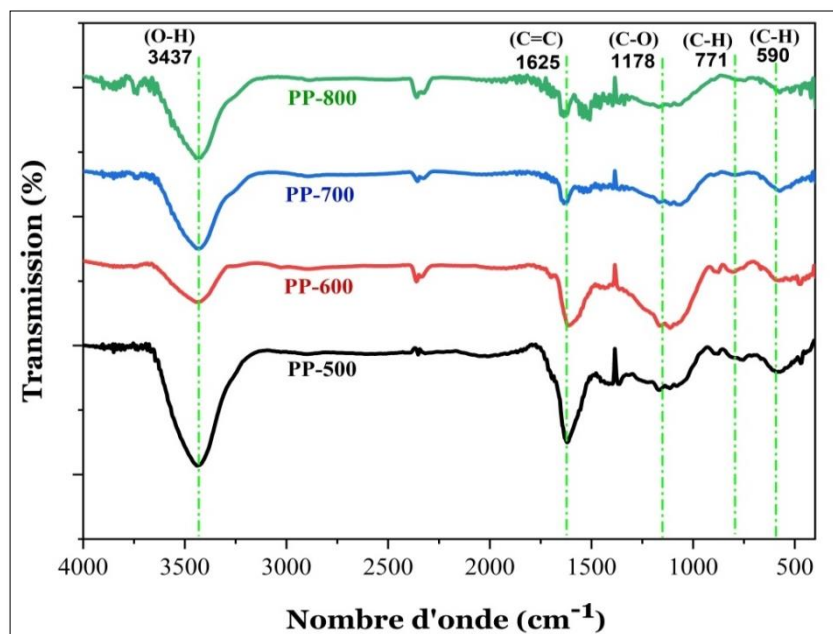


Figure V.2. Spectres infrarouges des différents échantillons de biochar PP.

Partie C : Résultats et discussions

V.1.2.2 Biochars magnétiques

Les groupes fonctionnels du biochar magnétique obtenus par l'analyse d'IRTF ont été présentés à la figure V.3. D'après les résultats, 06 groupes fonctionnels majeurs ont été trouvés à la surface de chaque biochar magnétique, qui sont détaillés dans le tableau V.3. Le biochar PP-600 est similaire aux biochars magnétiques (MBSO₄ et MBCL₂) dans 5 groupes fonctionnels tels que le (O-H) à 3467 cm⁻¹ [207], (C-H) dans le pic 3123 cm⁻¹ [208], (C=C) à 1625 cm⁻¹ [208], (C-O) à 1178 cm⁻¹ [209] et (C-H) au pic 771 cm⁻¹[209]. Mais les biochars magnétiques (MBSO₄ et MBCL₂) contiennent deux autres groupes indicatifs de la magnétite qui sont le groupe fonctionnel de COO-Fe à 1389 cm⁻¹ et Fe-O dans Fe₃O₄ observé à 579 cm⁻¹ [181]. Après adsorption, le numéro d'onde du groupe fonctionnel (C=C) est devenu 1632 cm⁻¹ et Fe-O est également devenu 586 cm⁻¹. Ce changement est dû aux interactions d'adsorption produites entre l'adsorbat et l'adsorbant [210].

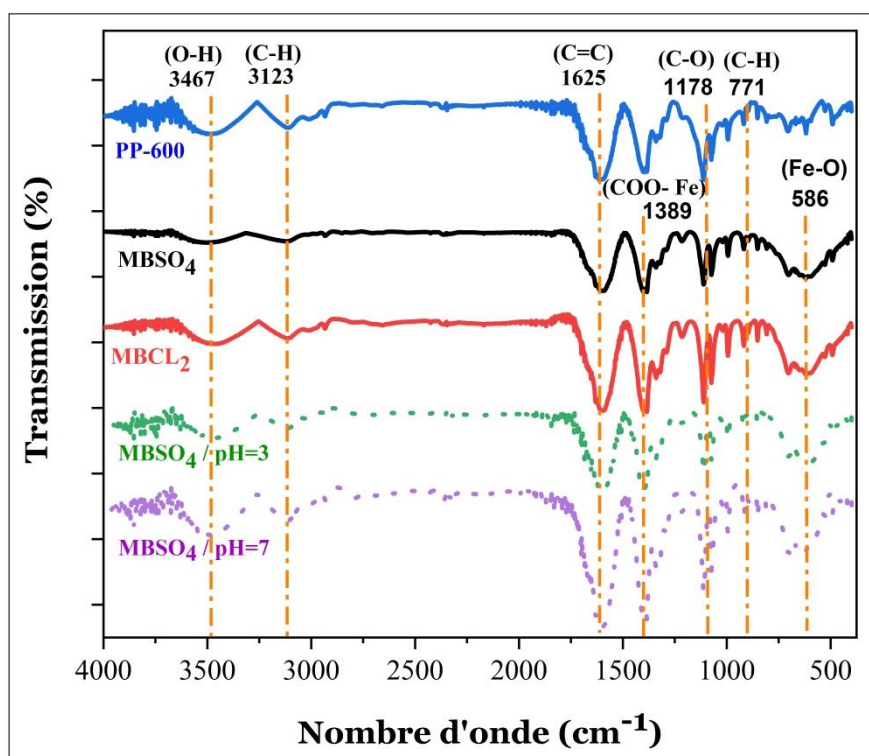


Figure V.3. Spectres infrarouges de biochars magnétiques MB avant et après adsorption.

Partie C : Résultats et discussions

V.1.3 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'analyse élémentaire (MEB-EDS)

V.1.3.1 Biochars de PP

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des différents biochars préparés (PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800) ont été illustrées à la figure V.4. Ces images ont été faites par une résolution de 10 μm pour chaque biochar. La morphologie de surface des biochars est différente et irrégulière [173]. Ainsi que les biochars à faibles températures (PP-500 et PP-600) ont une porosité inférieure à ceux de biochars à hautes températures (PP-700 et PP-800). Cette différence est due à l'influence de la température sur le développement des pores [178, 211].

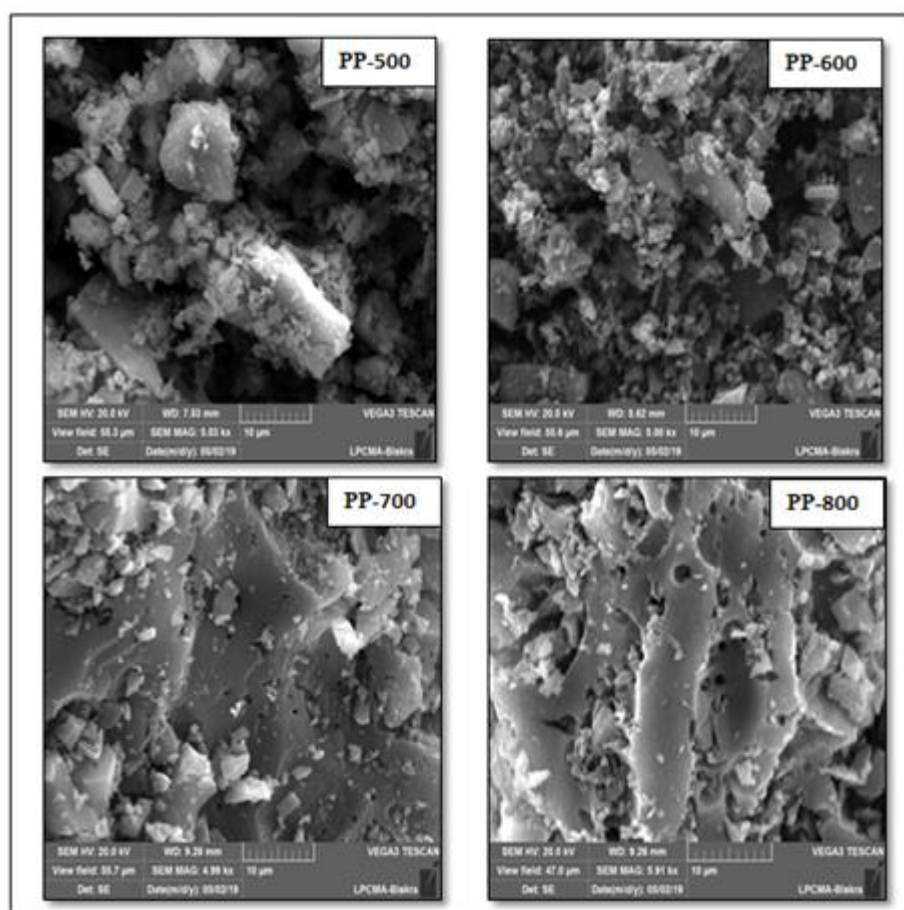


Figure V.4. Images de MEB des différents échantillons de biochars.

De plus, l'analyse par spectroscopie d'analyse élémentaire (EDS) permet de déduire les différents éléments contenus dans les biochars de PP préparés. La figure V.5. montre les spectres d'EDS exprimant les principaux éléments présents dans chaque biochar de PP. Selon les spectres obtenus, les biochars de PP sont riches en carbone,

Partie C : Résultats et discussions

azote et oxygène, avec une proportion de carbone relativement importante par rapport aux autres éléments. De plus, l'augmentation de la température de pyrolyse permet l'augmentation de la proportion de carbone et d'azote dans les biochars de PP préparés, tandis que l'oxygène diminue qui est associé à la déshydratation et au milieu fermé dépourvu d'air pendant le processus de pyrolyse [212].

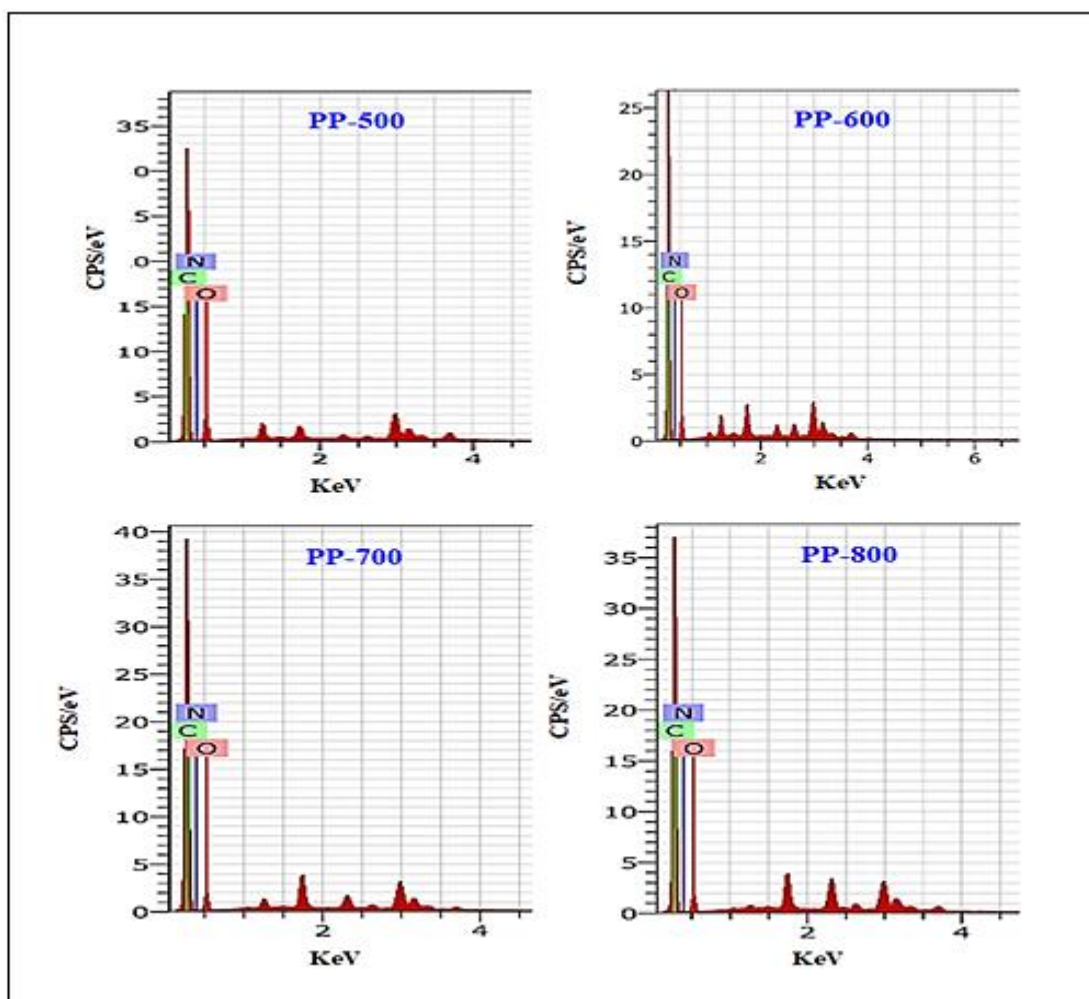


Figure V.5. Spectres d'EDS des différents biochars de PP.

Ensuite, le tableau V.2. Décrit les pourcentages d'éléments dans chaque biochar de PP. Constatant que les valeurs du carbone fluctuent entre 74.82% et 80.84%, l'azote marque un faible pourcentage par rapport aux autres éléments qui fluctuent entre 4.07% et 5.50%. Alors que l'oxygène a diminué de 21.11% à 13.66% dans le PP-500 et le PP-800, respectivement [178]. Ces données ont indiqué que le biochar PP est riche en carbone, ce qui augmente avec la température de pyrolyse.

Partie C : Résultats et discussions

Tableau V.2. Principaux éléments issus de l'analyse EDS des biochars de PP.

Echantillons	Poids (%)				Atomique (%)			
	Carbone (C)	Oxygène (O)	Azote(N)	Totale	Carbone (C)	Oxygène (O)	Azote(N)	Totale
PP-500	74.82	21.11	04.07	100	79.86	16.83	03.71	100
PP-600	77.86	17.44	04.70	100	81.97	13.78	04.25	100
PP-700	80.93	14.17	4.91	100	84.50	11.10	4.39	100
PP-800	80.84	13.66	05.50	100	84.38	10.70	04.92	100

V.1.3.2 Biochars magnétiques

La figure V.6. Présente l'image MEB des biochars magnétiques préparés (MBSO_4 et MBCL_2) à une résolution de 20 μm . A partir de cette analyse, les deux biochars magnétiques préparés se caractérisent par des pores uniformes et des surfaces lisses [181]. Ainsi, la magnétite Fe_3O_4 recouvrait chaque surface des deux biochars [208] et leurs structures poreuses étaient bien développées [207]. Cependant, le biochar magnétique MBSO_4 a une surface plus chargée que celle de MBCL_2 et les pores sont liés entre eux, ce qui donne une magnétite plus élevée que MBCL_2 .

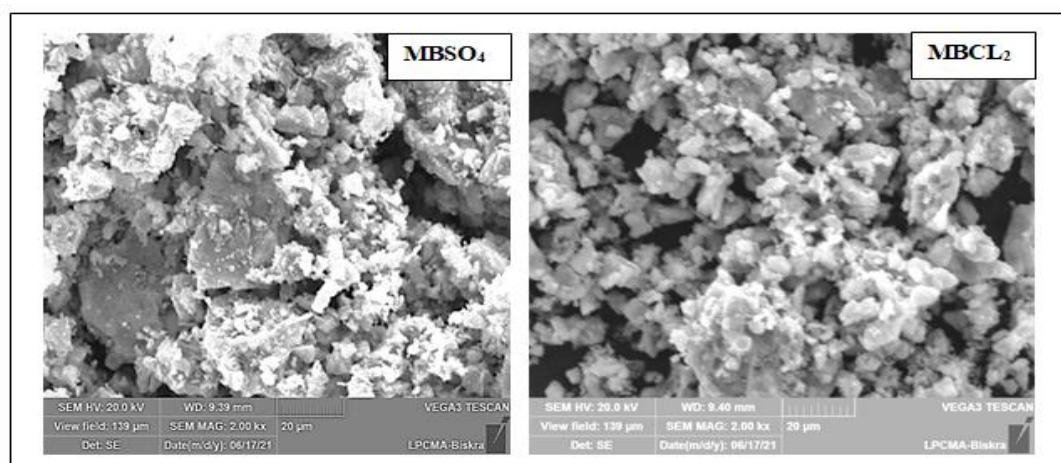


Figure V.6. Images de MEB des biochars magnétiques préparés (MBSO_4 et MBCL_2).

Partie C : Résultats et discussions

V.1.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de DRX du biochar PP-600 et de deux biochars magnétiques préparés (MBSO₄ et MBCL₂) sont présentés à la figure V.7. Ainsi, le spectre correspond au PP-600 ayant des pics caractéristiques de la structure du biochars à $2\Theta = 25.53^\circ$, 31.57° , 43.12° et 48.7° attribués à (101), (220), (400) et (331) plans graphitiques [213] avec l'absence totale des pics indiquant la magnétite. Pour le MBSO₄ et MBCL₂, la présence de la magnétite est caractérisée par la présence des nouveaux pics de $2\Theta = 30.46^\circ$, 35.73° , 57.52° et 63.13° attribués à (220), (311), (511) et (440) pour le MBSO₄ [214], et $2\Theta = 22.96^\circ$, 35.77° , 53.86° et 63.61° correspondent à (210), (311), (422) et (440) plans cristallins de Fe₃O₄ du deux biochars magnétiques (JCPDS: 19-0629) [215–217].

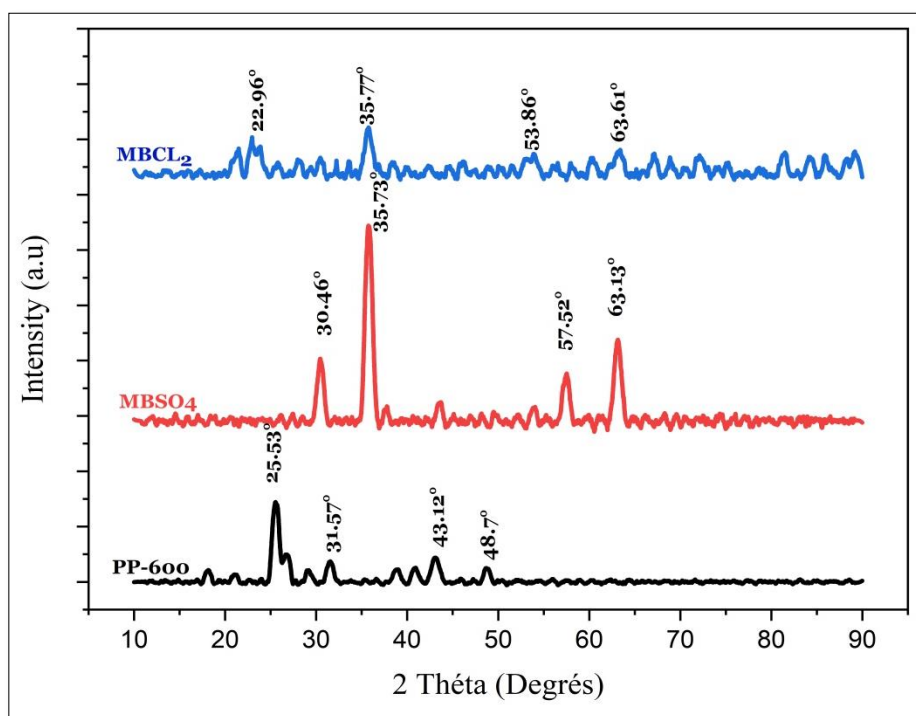


Figure V.7. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) du biochar PP-600 et de deux Biochars magnétiques (MBSO₄ et MBCL₂).

V.1.5 Structure poreuse des charbons par la méthode de Breuner, Emet et Teller (BET)

V.1.5.1 Biochars de PP

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ du biochar de PP à différentes températures de pyrolyse indiquées sur la figure V.8 ont été mesurées par Nova Station B à 77.3 °K lors l'azote est liquide, et sur un échantillon de biochar de PP de

Partie C : Résultats et discussions

0.055g pendant 21 heures à une décharge de gaz de 180 °C. Les surfaces spécifiques (BET) du biochar de PP ont été calculées par la méthode de BET, les surfaces microporeuses ont été calculées par la méthode de t-plot et les surfaces externes ont été estimées en fonction de la différence entre les surfaces BET et les surfaces microporeuses [44]. Ainsi, les volumes des pores totaux ont été déterminés comme le volume du liquide adsorbé (N_2) à une pression relative $P/P_0 = 0.99$. Les résultats de calcul de différents paramètres texturaux du biochar PP à différentes températures de pyrolyse ont été présentés dans le tableau V.5.

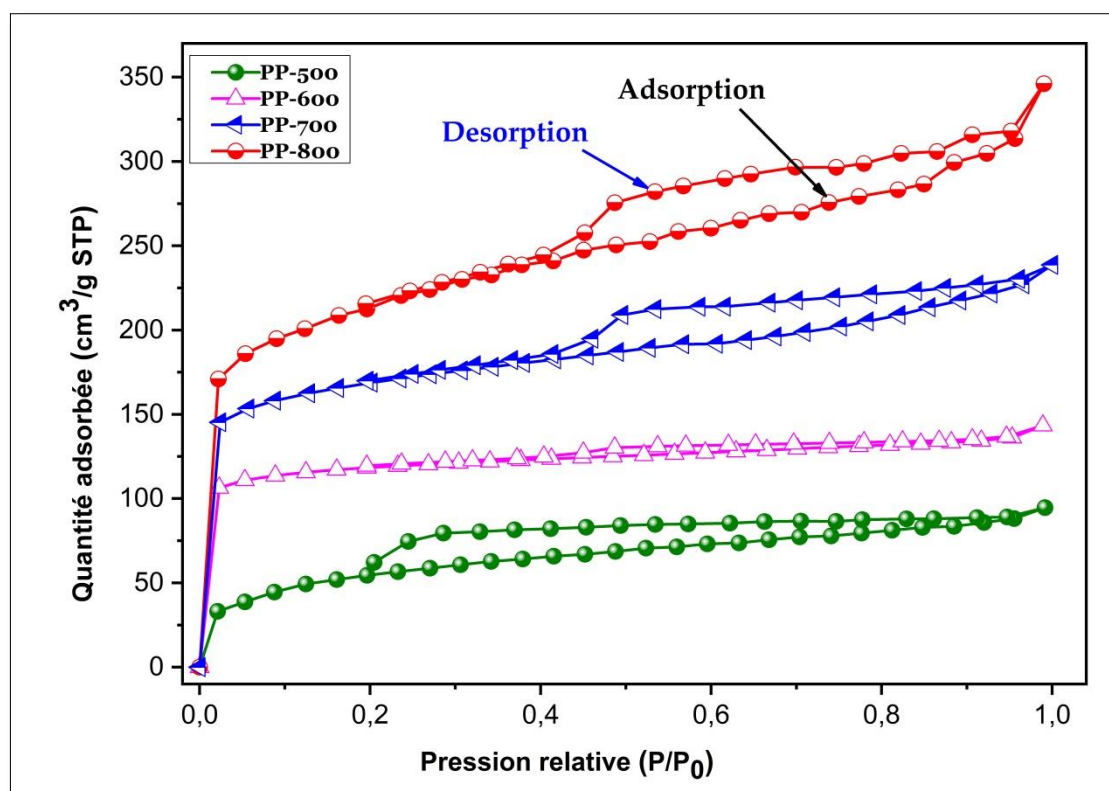


Figure V.8. Isothermes d'adsorption-désorption N_2 de biochars de PP à différentes températures de pyrolyse.

La figure V.8 représente les isothermes d'adsorption-désorption N_2 de différents biochars de PP préparés dans ce travail. Ces isothermes appartiennent au type I (b) selon la classification d'Union Internationale de chimie Pure et Appliquée (UICPA), car les isothermes étaient horizontales et parallèles sur une plage de pression de 0,3 [218, 219]. De plus, ces isothermes montrent des coudes larges (boucles d'hystérésis) de type H_4 indiquant la structure microporeuse avec large gamme des méso-pores à

Partie C : Résultats et discussions

partir d'une pression relative (P/P_0) supérieure à 0,2. Ce type de boucle d'hystérésis est associé à des pores étroits en forme de fente [148].

Tableau V.3. Paramètres texturaux des différents biochars PP.

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)	$S_{micropores}$ (m^2/g)	$S_{externe}$ (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	$V_{micropores}$ (cm^3/g)	$V_{mésopores}$ (cm^3/g)	$V_{mésopores}$ (%)	L_0 (nm)	Taille moyenne des particules (nm)	E_0 (Kj/mole)
PP-500	200.27	287.91	11.27	189.70	0.15	0.04	0.11	73	2.92	14.96	15.01
PP-600	430.43	519.47	288.53	141.90	0.22	0.11	0.11	50	2.06	10.30	16.64
PP-700	640.00	807.00	501.00	139.00	0.403	0.217	0.186	53.9	3.37	12.12	15.86
PP-800	767.44	930.17	307.54	459.90	0.53	0.09	0.44	83.02	2.79	9.12	15.27

D'après les résultats obtenus dans le tableau V.3, la surface spécifique (BET) augmente du 200 (m^2/g) pour le PP-500 jusqu'à 767.44 (m^2/g) pour le PP-800 en fonction de l'augmentation de la température de pyrolyse. En plus le volume total des pores augmente du 0.15 cm^3/g pour le PP-500 à 0.53 cm^3/g pour le PP-800, en raison de la disparition des matières volatiles des pores [220]. Cependant, la taille moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la température de 14.96 (nm) à 9.12 (nm) du PP-500 et du PP-800, respectivement. Les valeurs d'adsorption caractéristiques sont comprises entre $15.01 < E_0 < 16.64$ (Kj/mole) à 500°C et à 800°C confirmant le caractère microporeux des différents biochar de PP. Ensuite, les biochars de PP ont des surfaces spécifiques et des volumes des pores totaux très élevés avec des tailles de pores hétérogènes (micropores et mésopores) [221] ce qui donne une excellente structure des biochars de PP.

V.1.6 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pcn})

V.1.6.1 Biochars de PP

La figure V.9 montre les courbes d'écart entre le pH final et le pH initial ($pH_f - pH_0$) en fonction de pH initial (pH_0). D'après les courbes obtenues, les valeurs de pH de point de charge nulle étaient les suivantes: 8.27 pour le PP-500, 7.68 pour le PP-600, 6.55 pour le PP-700 et 5,80 pour le PP-800. Ensuite, le pH_{pcn} du PP-500 était basique (8,27) ce qui signifie une surface basique. Puis, avec l'augmentation de la température

Partie C : Résultats et discussions

de pyrolyse, les valeurs de pH_{pcn} ont commencés à diminuer et le pH_{pcn} du PP-600 est devenu faiblement basique presque neutre (7.68) et neutre pour le PP-700 (6.55) et enfin à la température de pyrolyse la plus élevée, le pH_{pcn} de PP-800 est devenu acide (5,80). Ceci confirme l'effet de la température de pyrolyse sur les propriétés de surface du charbon, ainsi lorsque la température augmente, le pH_{pcn} diminue. Cette diminution est due à la perte des groupes fonctionnels suite à leur volatilisation à des températures plus élevées [203].

En outre,

- Lorsque le $pH_{pcn} > pH$ de la solution, la charge de surface du biochar PP est positive en raison de la présence de protons des groupes carboxyliques et phénoliques.
- Lorsque $pH_{pcn} < pH$ de la solution, la surface du biochar PP est négative [222].

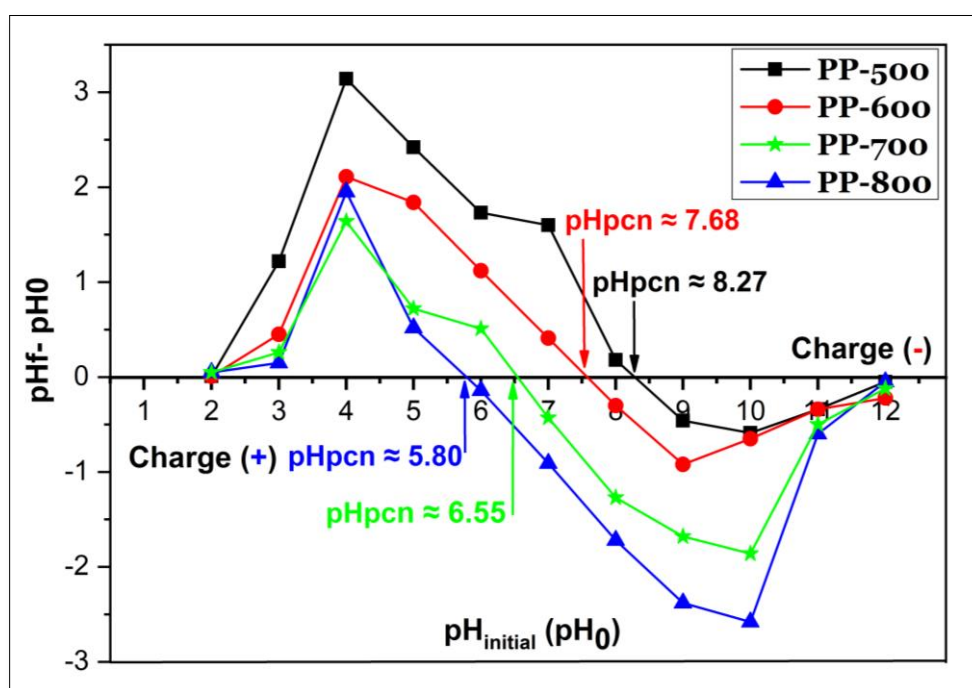


Figure V.9. Valeurs des pH_{pcn} des différents biochars de PP à différentes températures de pyrolyses.

Partie C : Résultats et discussions

V.1.7 Spectres photo--électronique à rayonnement X (XPS)

V.1.7.1 Biochars de PP

L'analyse par spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS) permet de donner les différents composants de la surface de Biochar de PP. La figure V.10 (a, b) montre les deux spectres de balayage de PP-600 et PP-700. Selon les spectres obtenus, les 02 biochars de PP sont des adsorbants hautement carbonés en raison des fortes teneurs en carbone (C) qui ont été enregistrées à 86.95 % pour PP-600 et 86.6% pour PP-700. La légère différence enregistrée entre les pourcentages de carbone est due à l'augmentation de la température de pyrolyse. De plus, les teneurs en oxygène (O) augmentent avec l'augmentation de la température de pyrolyse et qui sont enregistrées comme suit : 12.05% et 13.1% pour PP-600 et PP-700, respectivement. Ce qui indique la présence des groupes fonctionnels riches en oxygène sur les surfaces externes de PP-biochars [223]. Cependant, des faibles teneurs en autres composants tels que l'azote (N), qui est de 0.27% pour PP-600 et de 0.29% pour PP-700, qui indique la présence du $-NH_2$ à la surface des PP-biochars analysés.

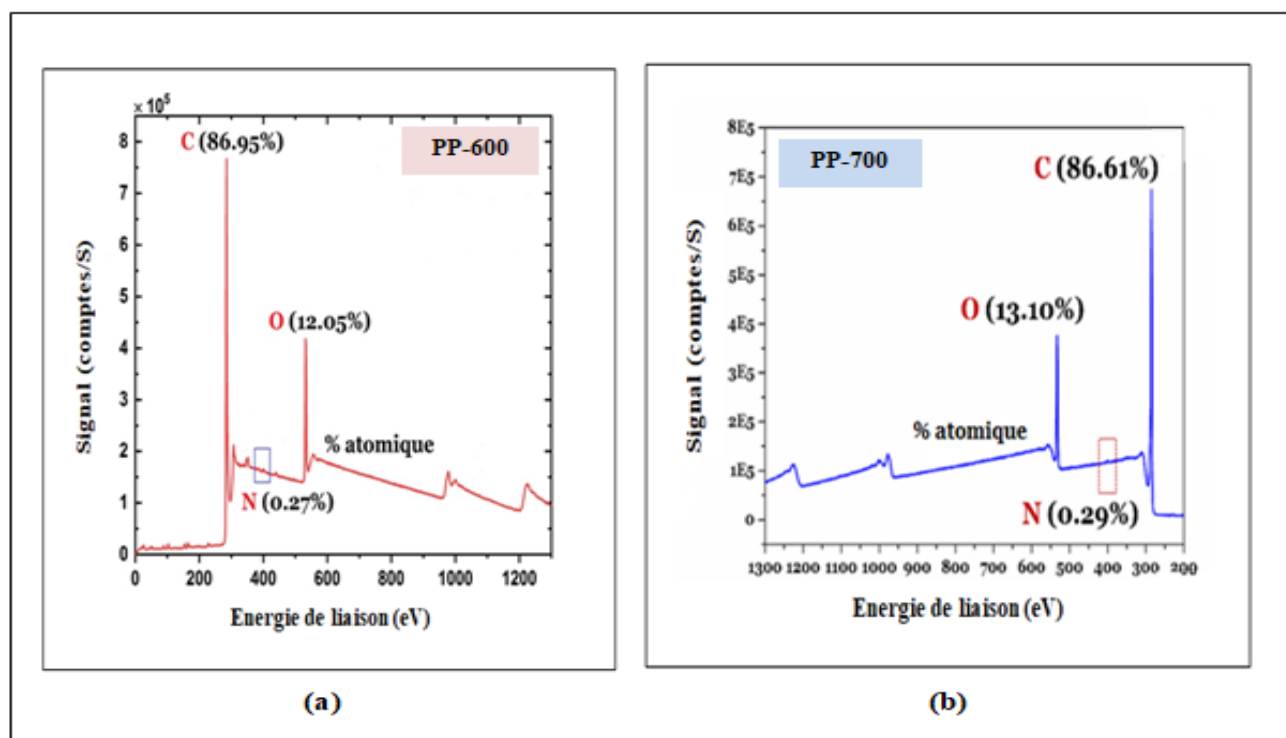


Figure V.10. Spectres de XPS de PP-biochars ((a) : PP-600 et (b) : PP-700).

Partie C : Résultats et discussions

Ensuite, la figure V.11 (a et b) montre les spectres à balayage rétrécis des C 1S et O 1S, respectivement pour les deux biochars analysés (PP-600 et PP-700). D'une part, le spectre C 1S du PP-600 a 3 composants mais le spectre C 1S du PP-700 a 2 composants de plus que le PP-600. Les 03 composants communs dans les deux PP-biochars sont : les groupes aromatiques et aliphatiques (C-C, C=C) avec une énergie de liaison de 284.5 eV (PP-600) et 248.48 eV (PP-700), et les groupes alcooliques et phénoliques (C-O) avec 285.3 eV (PP- 600) et 285.58 eV (PP-700). Avec des groupes carbonyles et des quinones ou d'autres groupes (C=C, C=N et C= métal) à 288.6 eV (PP-600) et 286.65 eV (PP-700) [224]. De plus, les deux composants restants du PP-700 sont : le groupe carboxyle (O-C=O, 288.54 eV) et le satellite d'agitation du plasmon ($\pi-\pi^*$, 290.39 eV) [122]. D'autre part, le spectre O 1S du PP-600 contient 4 composants, dont deux contiennent de l'oxygène et le spectre O 1S du PP-700 contient 3 composants contenant de l'oxygène. Les groupes communs correspondent aux groupes carbonyle avec une double liaison du carbone (C=O) ayant une énergie de liaison de 531.3 eV (PP-600) et 531.41 eV (PP-700), et l'oxygène avec une seule liaison organique du carbone (C-O) ayant 533.3 eV (PP-600) et 532.48 eV (PP-700) [225]. Les deux composants restants du PP-600 sont : le carbonate de métal (CO_3^{2-} , 532.1 eV) et le sodium atomique de KLL Auger (Na, 535.7 eV) [226]. Pour le PP-700, le composant restant est un groupe carboxyle (C-OH, 533.52 eV) [227]. Selon les résultats obtenus à partir de l'analyse XPS, le PP-biochar analysé (PP-600 et PP-700) a montré une grande disponibilité de groupes fonctionnels de transfert d'oxygène à leur surface, ce qui aide à éliminer un grand nombre de polluants dans les solutions aqueuses.

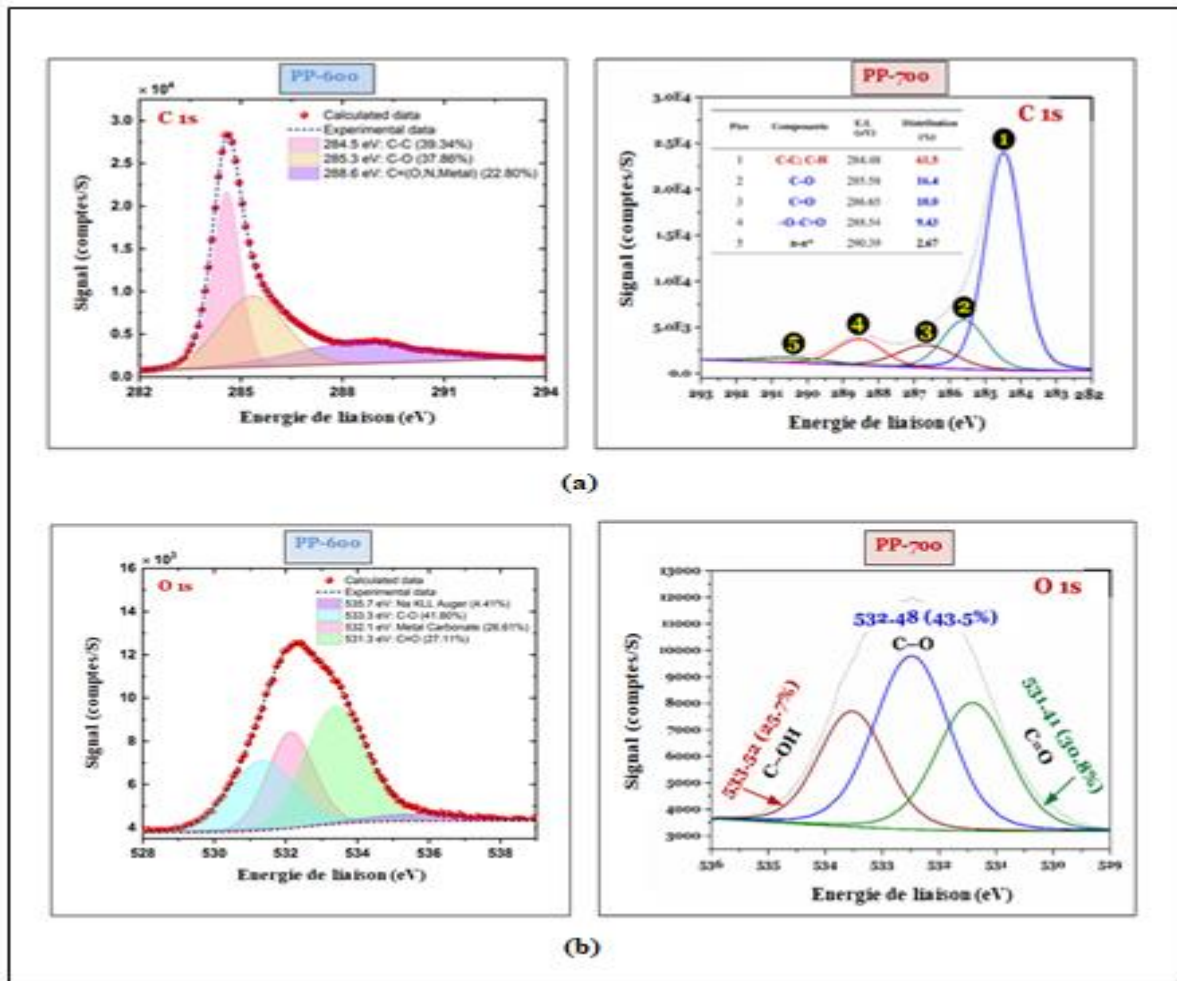


Figure V.11. Spectres d’XPS de PP-600 et PP-700, [(a) : C 1S, (b) : O 1S].

V.1.8 Analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle des adsorbants préparés (ATG/DTG)

V.1.8.1 Biochar de PP

L’analyse thermogravimétrique (ATG) et l’analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) des biochars de PP à différentes températures de pyrolyses ont été réalisées dans le but de comprendre la stabilité thermique des biochars préparés. La figure V.12 (a) et (b) représentent les courbes thermogravimétriques (TGA) et thermogravimétriques dérivées (DTG), pour les différents biochars de PP préparés. Ensuite, à partir des courbes d’ATG (Figure V.12(a)) en distinguant 03 types de perte de masse observés lors du processus de pyrolyse de différents biochars de PP. La première section de décomposition s’est produite à une température inférieure à 160 °C avec des pertes de masse de 6.8 %, 7.0 %, 6.6% et 5.3 %, pour PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800, respectivement, indiquant des pertes d’humidité et d’eau adsorbée sur la surface du biochar [228, 229]. Ainsi, la deuxième section se situe entre

Partie C : Résultats et discussions

250 °C et 400 ° C, pour les différents biochar de PP, avec des pertes de masse significatives de 15.5%, 23.4%, 16.2% et 18.5 % %, pour PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800, respectivement. Cette section est connue pour la décomposition des structures aliphatiques et la libération de l'eau constitutive de ces structures qui ont été produites à une température supérieure à 250 °C. En outre, la libération de composés volatils tels que le dioxyde de carbone (CO₂) due à la dégradation des groupes fonctionnels d'acide carboxylique et la lactone du biochar [230]. De plus, la décomposition de l'anhydride, du carbonyle et d'autres fonctions avec dégagement de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂) était d'environ 350 °C et plus [231].

Enfin, la troisième section est supérieure à 400 °C, avec des pertes de masse de 7.7% pour PP-500, 8.4% pour PP-600, 7.3% pour PP-700 et 6.5% pour PP-800. Elle est associée à la décomposition des noyaux aromatiques à la surface du biochar, qui se produit par la libération de composés volatils [202, 232].

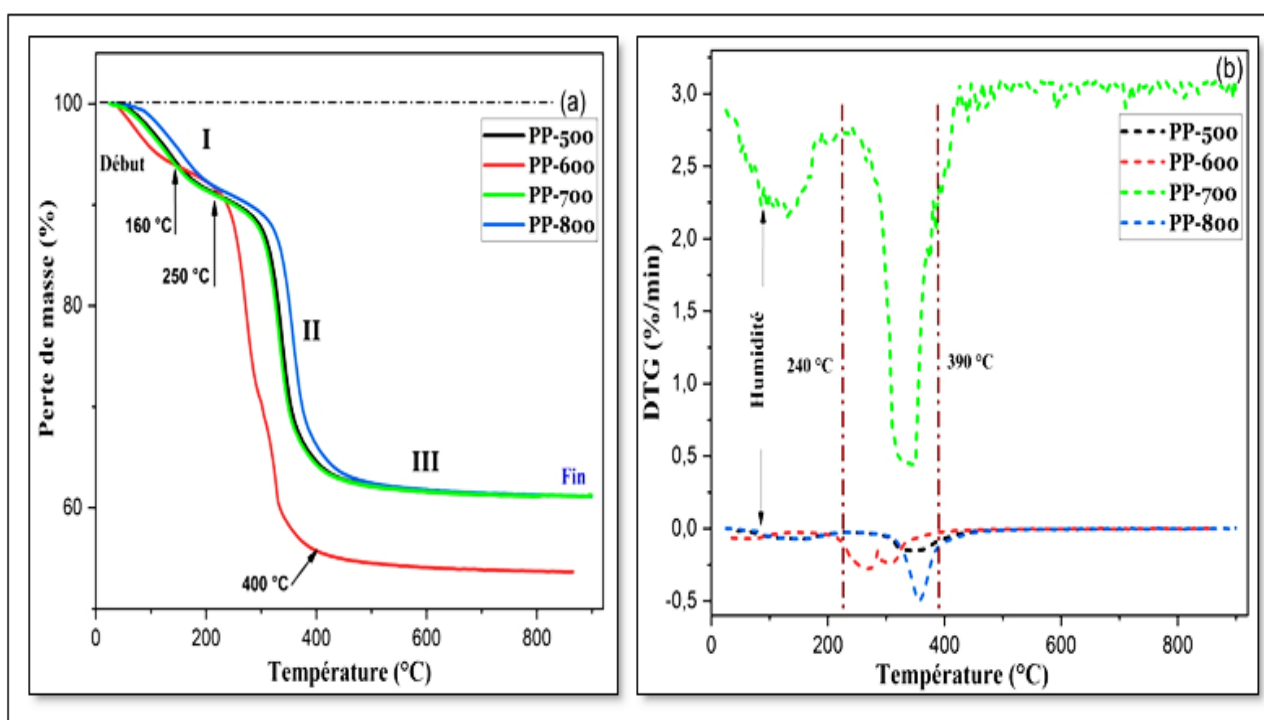


Figure V.12. Analyses thermogravimétrique ((a) : ATG) et thermogravimétrique différentielle ((b) : DTG).

Ensuite, la figure V.12 (b) représente les courbes de DTG, une forte diminution a été observée dans l'intervalle de température entre 240 et 390 °C pour les différents biochars de PP, ce qui indique la décomposition maximale de biochars de PP se

Partie C : Résultats et discussions

produit dans cette région [233]. Ainsi, la raison de la valeur négative de ΔT (< 0) et de la forme des courbes DTG implique la décomposition des biochars. Pour cela, le processus est endothermique ($\Delta H > 0$), et le matériau a absorbé de l'énergie lors de sa décomposition. Ceci confirme les différentes réactions résultantes (déshydratation, décomposition des groupes fonctionnels et des noyaux aromatiques) de la surface du biochar.

VI. Adsorption des colorants par les biochars de PP en système batch

VI.1 Cinétique d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

Les données d'adsorption du colorant cristal violet (CV) à différentes concentrations initiales (15 mg/l, 30 mg/l, 45 mg/l, 60 mg/l, 90 mg/l et 120 mg/l) par le biochar PP-700 en fonction du temps de contact sont illustrées dans la figure VI.1 (a, b). Selon les différentes courbes obtenues, le processus d'adsorption se divise en 02 phases essentielles : la première phase est très rapide dans les 10 premières minutes du fait de la disponibilité des sites actifs. De plus, la quantité du colorant CV adsorbée est proportionnelle à sa concentration initiale. La deuxième phase, montre un équilibre entre le colorant CV adsorbé et le biochar PP-700 après 10 à 25 minutes et les quantités maximales adsorbées sont : 23.59 mg/g, 46.42 mg/g, 62.34 mg/g, 70.37 mg/g, 95.91 mg/g et 122.85 mg/g pour une concentration initiale de 15 mg/L, 30 mg/L, 45 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L et 120 mg/L, respectivement. Le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du CV, car à des concentrations plus élevées, le nombre des molécules présentes est important et les sites actifs dans le biochar de PP-700 sont limités (figure VI.1-b). Par conséquent, seule une quantité définie de CV sera éliminée [234].

Partie C : Résultats et discussions

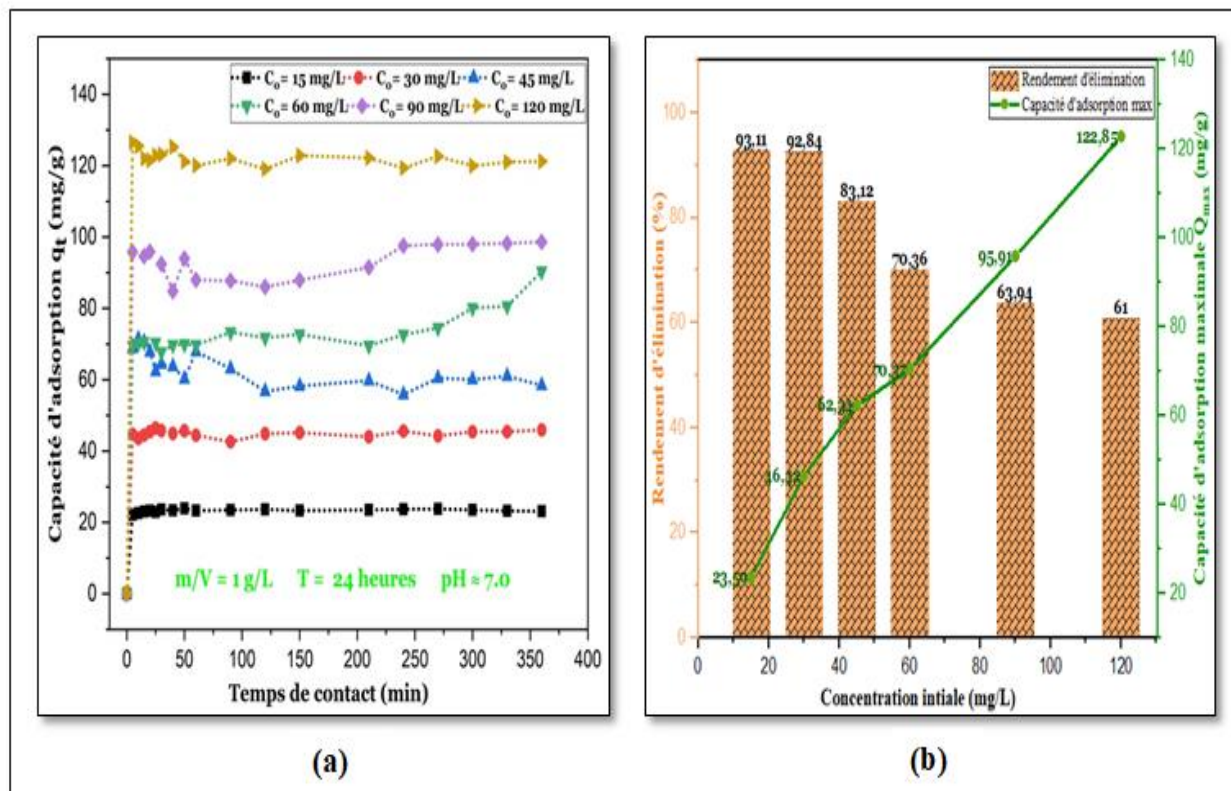


Figure VI.1. [(a) : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant CV q_t (mg/g) par le biochar PP-700, (b) : le rendement R(%) et capacité d'adsorption (mg/g)].

VI.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

L'application des modèles théoriques sur les données de la cinétique d'adsorption du colorant CV par le PP-700 vise à déterminer le meilleur modèle de corrélation. La figure VI.2. (a, b) représente les courbes expérimentales de la cinétique et les 04 modèles étudiés (Pseudo premier ordre (PPO), pseudo second ordre (PSO), Elovich et l'empirique d'Avrami). Etant donné que le coefficient de corrélation ajusté était compris entre (0.90-0.99) pour les différents cas de concentration initiale. Ensuite, le modèle empirique d'Avrami était choisi comme le meilleur modèle adopté avec les résultats expérimentaux car les fonctions d'erreur appliquées et sa constante (K_a) (Tableau VI.1) sont les plus faibles parmi les modèles utilisés [235]. Les chi-carrés χ^2 étaient de 0.19, 0.93, 23.85, 33.40, 24.69 et 4.54 pour la concentration initiale de 15 mg/L, 30 mg/L, 45 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L et 120 mg/L. la constante d'Avrami varie entre 2.34 et 105.62 (1/min). De plus, les quantités d'adsorbées de CV sont les plus

Partie C : Résultats et discussions

proches des résultats expérimentaux, en confirmant que le CV a été rapidement adsorbé par le biochar PP-700.

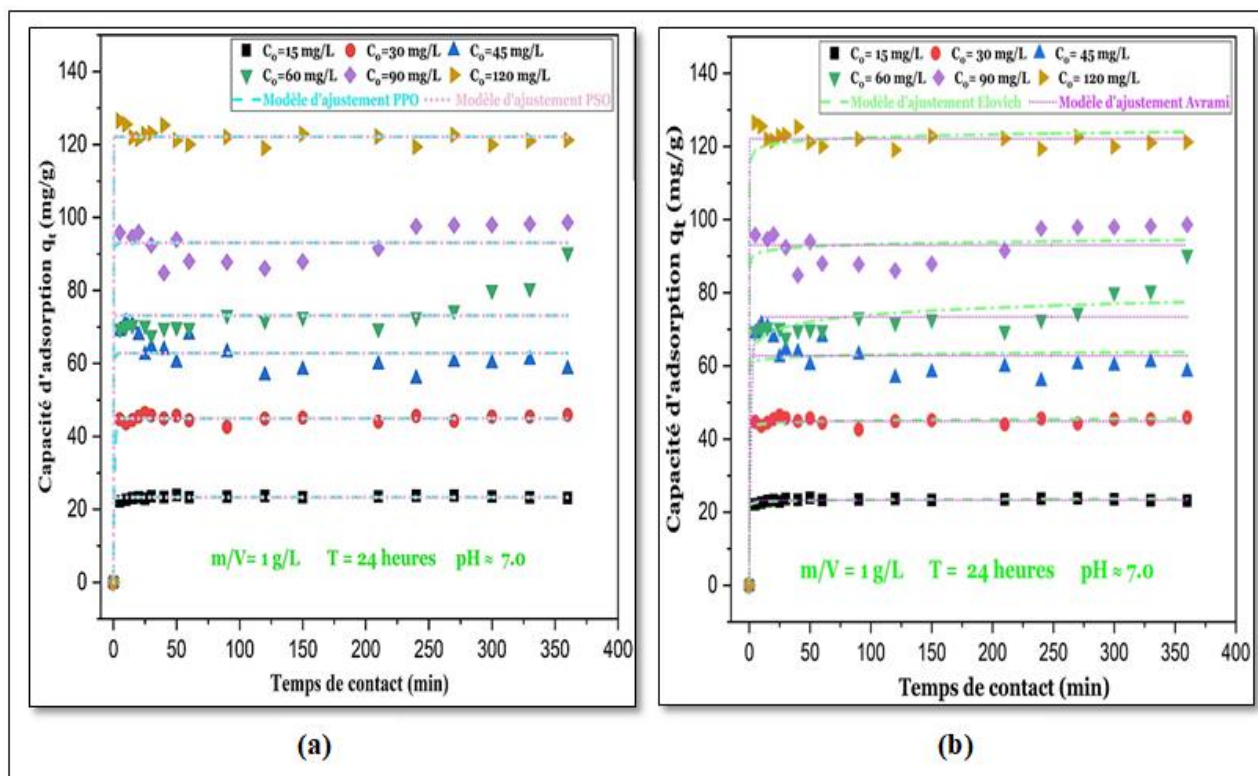


Figure VI.2. [(a) : Modèles de la cinétique d'adsorption (PPO et PSO), (b) : les modèles de la cinétique d'adsorption (Elovich et empirique d'Avrami) pour l'adsorption du CV par le PP-700].

Tableau VI.1. Paramètres de la cinétique d'adsorption du colorant CV par le PP-700.

Modèle	Paramètre	Unité	Concentrations initiales (mg/L)					
			15	30	45	60	90	120
PPO	K_1	1/min	30.69 ± 0	1.051 ± 0.832	210.131 ± 0	98.208 ± 0	111.359 ± 0	170.295 ± 0
	q_{\max}	mg/g	23.30	44.93	62.81	73.141	93.049	122.11
	R^2_{adj}	-	0.994	0.992	0.902	0.901	0.957	0.995
	χ^2	-	0.182	0.868	22.45	32.29	23.043	4.274
	Erreur standard	-	0.101	0.226	1.117	1.378	1.2	0.487

Partie C : Résultats et discussions

PSO	K_2	g/mg.min	$-2.08 \pm 1.817E+44$	$3.270 \pm 2.576E+44$	$-4.687 \pm 9.20E+44$	$-5.567 \pm 6.179E+44$	$3.922 \pm 4.68E+44$	$1.646 \pm 1.551E+44$
	q_{max}	mg/g	23.30	44.92	62.81	73.141	93.048	122.119
	R^2_{adj}	-	0.993	0.992	0.902	0.901	0.957	0.995
	χ^2	-	0.182	0.871	22.45	32.29	23.043	4.274
	Erreur standard	-	0.101	0.480	1.511	1.413	1.245	0.569
Elovich	A	Mg/g.min	$2.603E+42 \pm 7.982E+43$	$8.304E+42 \pm 2.66E+44$	$2.73E+44 \pm 1.352E+45$	$1.62E+10 \pm 1.275E+11$	$8.65E+42 \pm 1.09E+45$	$1.535E+44 \pm 3.65E+44$
	B	mg/g	4.44 ± 1.33	2.312 ± 0.723	1.705 ± 0.095	0.366 ± 0.112	1.111 ± 1.373	0.867 ± 0.021
	R^2_{adj}	-	0.996	0.990	0.873	0.941	0.958	0.986
	χ^2	-	0.110	1.066	29.110	19.260	22.220	10.692
	Erreur standard	-	7.982	2.659	1.352	1.27	1.09	3.645
Avrami	k_A	1/min	16.59 ± 0	2.348	105.621 ± 0	0.754	56.21	85.693
	n_A	-	16.59 ± 0	2.348	105.621 ± 0	0.754	56.21	85.693
	q_{max}	mg/g	23.30 ± 0.104	44.89 ± 0.233	62.81 ± 1.151	73.41 ± 1.46	93.05 ± 1.242	122.12 ± 0.502
	R^2_{adj}	-	0.994	0.991	0.90	0.90	0.953	0.994
	χ^2	-	0.194	0.927	23.853	33.405	24.69	4.541
	Erreur standard	-	0.104	0.233	1.151	1.456	1.242	0.502

VI.2 Isotherme d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

L'isotherme d'adsorption du colorant CV à des concentrations initiales comprises entre 2 et 300 mg/L par le biochar PP-700 et les rendements correspondants ont été illustrées à la figure VI.3 (a, b). L'isotherme obtenue est de type L (avec des points de plateau stricts) selon la classification de Giles et al 1974. De plus, la quantité

Partie C : Résultats et discussions

d'adsorption du CV augmente de 2.66 mg/g à 182.02 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant de 2 mg/L à 300 mg/L, due à la disponibilité des sites actifs dans les faibles concentrations initiales du CV [232]. Cela montre l'efficacité de ce biochar (PP-700) dans l'élimination du CV à faibles concentrations initiales avec un rendement d'environ 99.3% (Voir la figure VI.3 (b)). Ensuite, le rendement d'efficacité diminue à de fortes concentrations (36.4% à 300 mg/L) en raison de la saturation des sites actifs par rapport au nombre des molécules du CV disponibles [236].

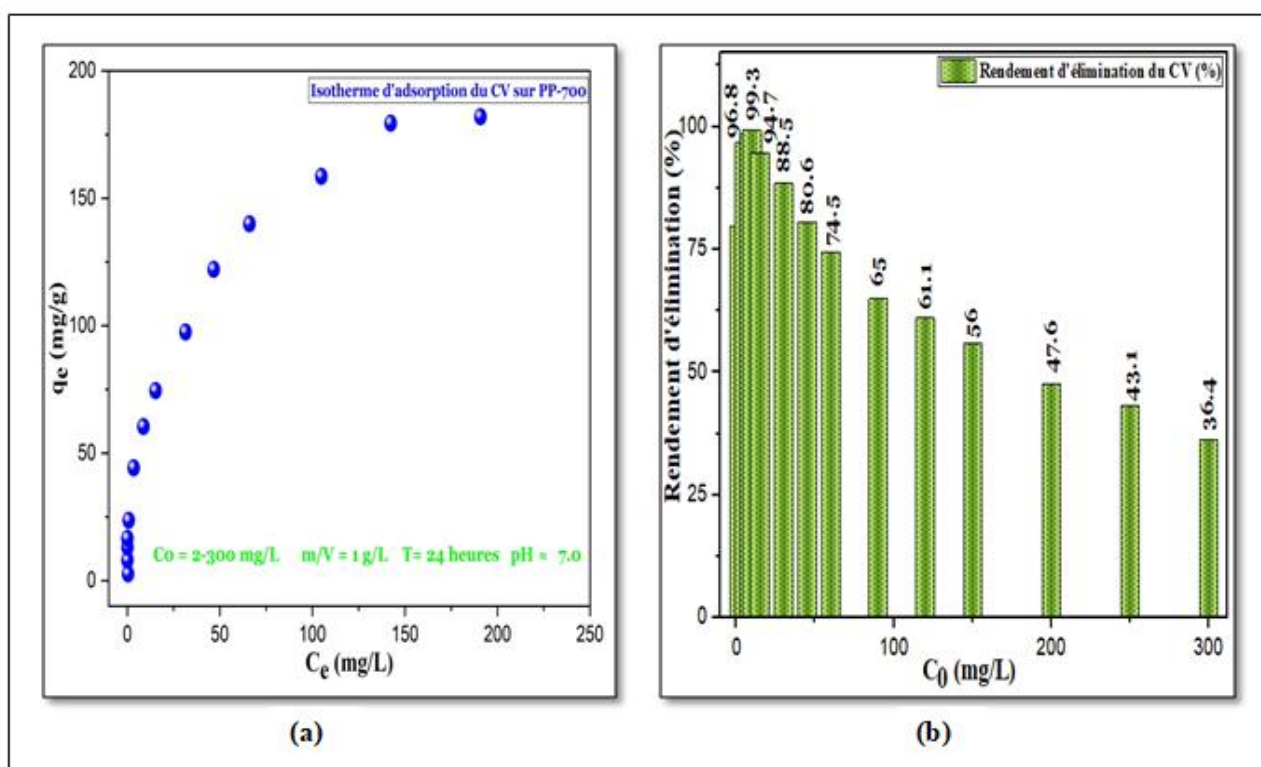


Figure VI.3. [(a) : Effet d'isotherme d'adsorption du colorant CV sur le PP-700, (b) : Rendement d'isotherme d'adsorption du CV sur PP-700].

VI.2.1 Modélisation d'isotherme d'adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

Dans ce travail, l'isotherme d'adsorption du CV par PP-700 a été ajusté selon 04 modèles non-linéaires à savoir : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Redlich-peterson et le modèle de Liu. Ceci afin d'examiner le comportement du colorant CV par le PP-700. Ces modèles sont présentés à la figure VI.4 et les paramètres d'ajustements correspondants sont également résumés dans le tableau VI.2. Selon les résultats obtenus, le modèle de Redlich-Paterson représente le meilleur ajustement pour l'isotherme d'adsorption du CV par PP-700. Le coefficient

Partie C : Résultats et discussions

de corrélation ajusté était élevé ($R^2_{adj} = 0.985$) et un chi-carré χ^2 minimum égale à 88.3. Cependant, ceci indique la combinaison de l'adsorption monocouche et multicouche du CV par le PP-700 [237], avec des interactions physiques et chimiques dues à la surface hétérogène du biochar PP-700 [238]. De plus, la valeur de la capacité maximale d'adsorption est de 209 mg/g selon le modèle de Langmuir, par contre la valeur enregistrée expérimentalement est de 182,01 mg/g. En outre, les 04 modèles d'isothermes ont été classés selon le plus favorable dans l'ordre suivant : Redlich-Peterson > Freundlich > Langmuir > Liu [239].

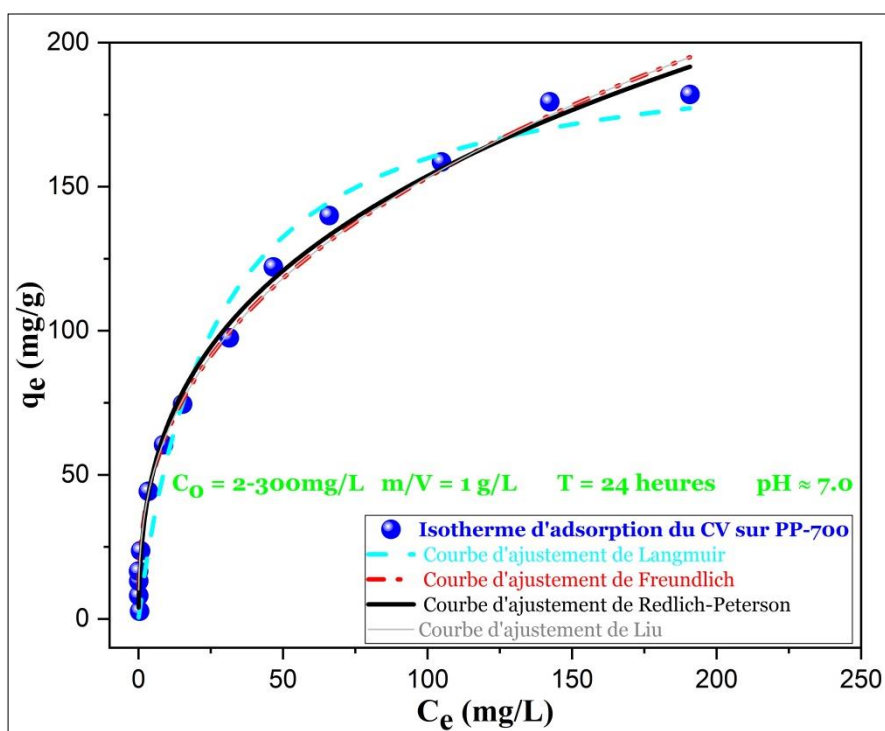


Figure VI.4. Modèles d'isotherme d'adsorption du CV sur PP-700.

Tableau VI.2. Paramètres d'isotherme d'adsorption du CV sur le PP-700

Modèle	Unité	Paramètres d'isotherme d'adsorption
Langmuir		
Q_{max}	mg/g	209
K_L	L/mg	0.056
R^2_{adj}	-	0.985
χ^2	-	88.1

Partie C : Résultats et discussions

Freundlich		
K_F	(mg/g)/(mg/L) ⁿ	39.7
n	-	0.306
R^2_{adj}	-	0.956
χ^2	-	259
Redlich-Peterson		
K_{RP}	L/g	14.9
a_{RP}	(mg/L) ^{-g}	0.103
$\frac{g}{g}$	-	0.932
R^2_{adj}	-	0.985
χ^2	-	88.3
Liu		
Q_{max}	(mg/g)	21.96
K_g	(L/mg)	1.81
n_L	-	0.186
R^2_{adj}	-	0.985
χ^2	-	62.93

VI.3 Effet de pH sur l'adsorption de cristal violet (CV) par le PP-700

Le pH de la solution joue un rôle très important dans le processus d'adsorption qui affecte directement sur la capacité d'adsorption (q_t) des colorants, la charge de surface de l'adsorbant utilisé (PP-700) et la charge du colorant (CV) dans la solution. Ainsi, la figure VI.5 (a, b) montre la capacité d'adsorption du colorant CV par le PP-700 en fonction du pH initial de la solution et le rendement d'élimination correspondant en fonction du pH initial. Selon les résultats obtenus, la capacité d'adsorption du CV sur le PP-700 augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution de 2 à 12. De plus, compte tenu de la valeur pH_{pcn} du PP-700, ce biochar présente une surface positive lorsque le pH de solution est inférieur à pH_{pcn} (6.55). Cela est dû à la présence des protons dans les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ($-OH^{2+}$) et de l'azote ($-NH^{3+}$). Cette adsorption du CV est défavorable aux interactions électrostatiques mais a montré d'autres interactions plus importantes telles que : les interactions π - π , le remplissage des pores et liaisons d'hydrogène [240, 241]. Par contre, lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{pcn} (6.55), le PP-700 a une charge négative ce qui implique la présence des interactions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant dans la solution aqueuse [242–244]. Selon, la figure VI.4 (b), le rendement au pH= 2 est de 92.3% après commence à diminuer au environ de 79.3 % à pH= 4, en raison de l'absence des interactions électrostatiques, puis il augmente

Partie C : Résultats et discussions

progressivement jusqu'à 86% à pH=6 et continue à augmenter jusqu'à le pH=12 qui présente un rendement d'élimination du CV de 99.3% dû à la présence des interactions électrostatiques [245].

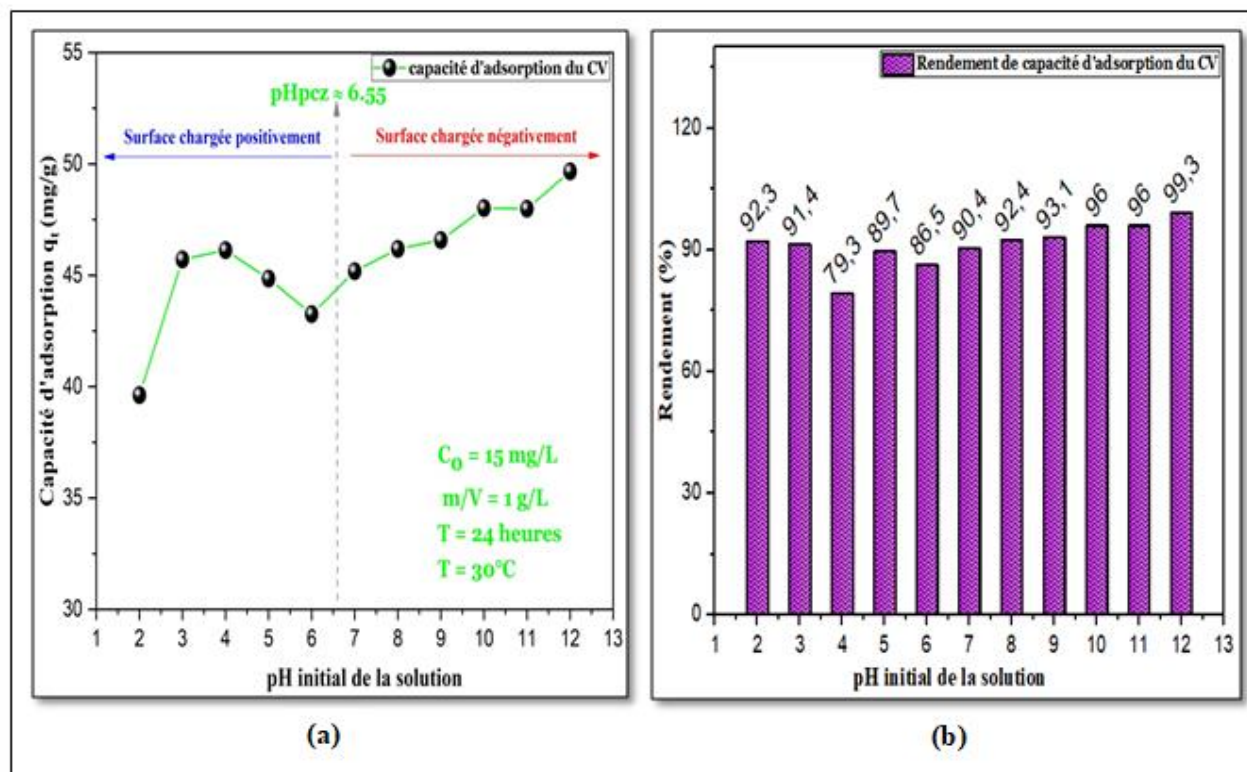


Figure VI.5. [(a) : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du CV par le PP-700, (b) : Rendement d'adsorption du CV par le PP-700 en fonction de pH initial de la solution.]

VI.4 Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet (CV) par le PP-700

La figure VI.6 montre l'influence de la température de la solution (20- 40 °C) sur le processus d'adsorption du CV par le biochar PP-700 préparé. Les courbes d'isothermes d'adsorption du CV par le PP-700 à différentes températures montrent que la capacité d'adsorption (q_t) augmente avec l'augmentation de la température. Par la suite, la capacité d'adsorption maximale de Langmuir était de 186 mg/g à 20°C et augmentait jusqu'à 226 mg/g à 40°C. De ces résultats, en déduisant que la température affecte la capacité d'adsorption à l'équilibre du CV par le PP-700. De plus, l'augmentation de la température lors de l'adsorption conduit à la diffusion rapide des molécules de CV vers la couche limite externe et les sites actifs du biochar PP-700 [246], parce que les forces visqueuses (Van Der Waals) sont moins résistives dans la solution à haute température lors de l'adsorption, ce qui indique que le processus d'adsorption a un caractère endothermique [247, 248]. Enfin, la température est un

Partie C : Résultats et discussions

paramètre qui contribue à améliorer la porosité et le volume total des pores du biochar PP-700, ce qui entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du CV [249].

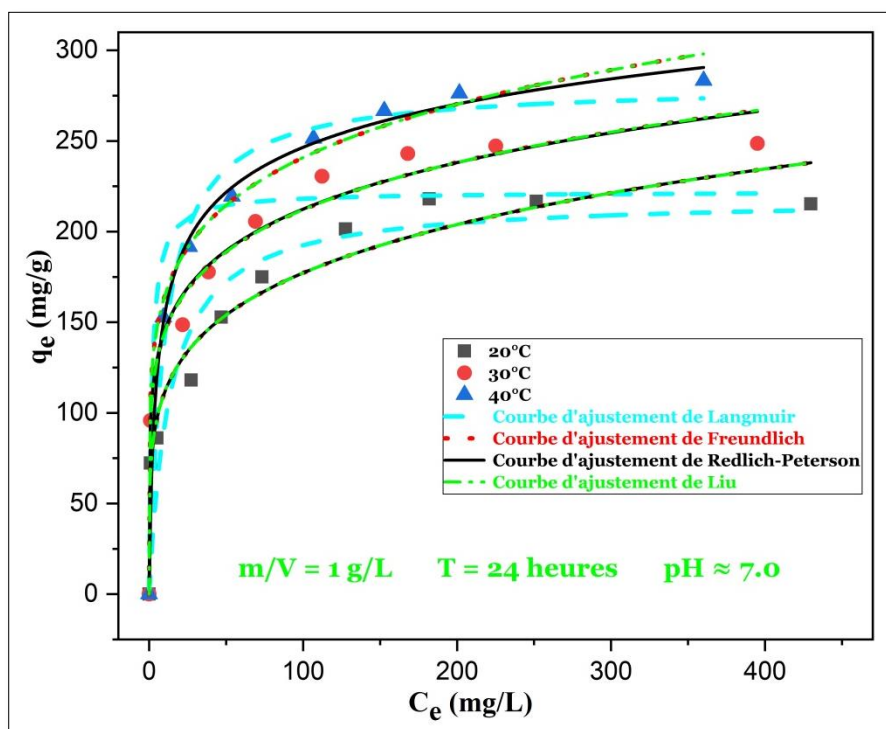


Figure VI.6. Isothermes d'adsorption du CV par le PP-700 à différentes températures de solution.

VI.4.1 Calcul des paramètres thermodynamiques du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

Le comportement thermodynamique de l'adsorption du colorant CV par le PP-700 a été étudié en calculant divers paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'enthalpie standard (ΔH°) et changement d'entropie standard (ΔS°). Ensuite, l'énergie de Gibbs (ΔG°) est calculée par l'équation (III.24) [175], mais le changement d'enthalpie standard (ΔH°) et le changement d'entropie standard (ΔS°) sont déterminés à partir de la pente et de l'intersection du graphe ($\ln K_c = f(1/T)$) représenté sur la figure VI.7, respectivement [250]. De plus, les paramètres thermodynamiques d'adsorption du CV par le PP-700 calculés sont décrits dans le tableau VI.3.

Partie C : Résultats et discussions

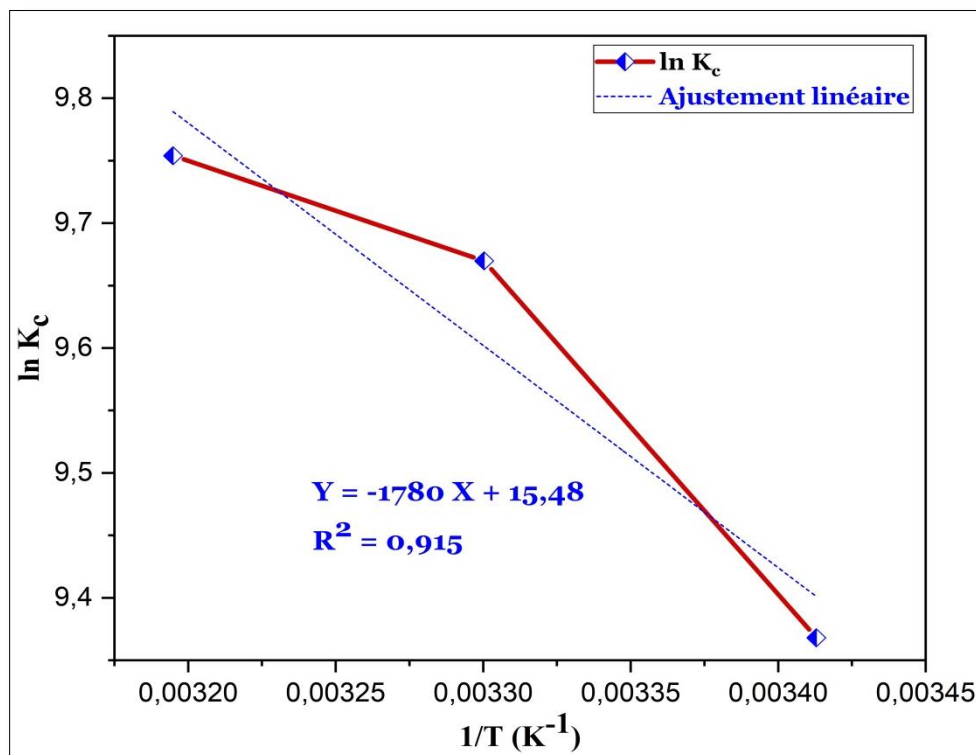


Figure VI.7. Graphe de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du colorant CV par le PP-700.

Tableau VI.3. Paramètres Thermodynamiques d'adsorption du colorant CV par le PP-700

T (K)	Kc	Equation linéaire de Van't Hoff	Paramètres thermodynamiques		
			ΔG° (kJ/mole)	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J.(mole.K) ⁻¹)
293	11 715	Y= -1780x+15.48 R ² = 0.9162	-22.8	14.8	129
303	15 831		-24.4		
313	17 234		-25.4		

D'après les résultats du tableau VI.3. Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs (ΔG°) indiquent que l'adsorption du colorant CV par le PP-700 est spontanée et favorable (exergonique) pour toutes les températures étudiées [251, 252]. Cependant, le changement d'enthalpie standard (ΔH°) est positif, reflétant la nature endothermique du processus et provoquant une augmentation de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre et de la constante d'équilibre (K_c) à des températures élevées [148]. Aussi, la faible valeur de (ΔH°) indique que le mécanisme

Partie C : Résultats et discussions

d'adsorption du CV par le PP-700 est de nature physique. Enfin, la valeur positive du changement d'entropie standard (ΔS°) indique que le mouvement des molécules du colorant CV devient plus aléatoire à l'interface solide-solution au cours d'adsorption [253].

VI.5 Effet de la force ionique sur adsorption du colorant cristal violet (CV) par le PP-700

L'influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption du colorant CV par le PP-700 dans les conditions optimales a été évaluée et présentée à la figure VI.8. La capacité d'adsorption du CV par le PP-700 diminuée légèrement avec l'augmentation de la dose de chlorure de sodium (NaCl) de 0.05 et 1 mole dans le milieu aqueux. Car l'ajout de NaCl provoque la protection des sites actifs de la surface du PP-700 par la réduction de la charge négative de la surface du PP-700 [254, 255], Ce qui implique l'absence des forces électrostatiques entre les molécules du colorant CV (positif) et les sites actifs négatifs du PP-700 [253].

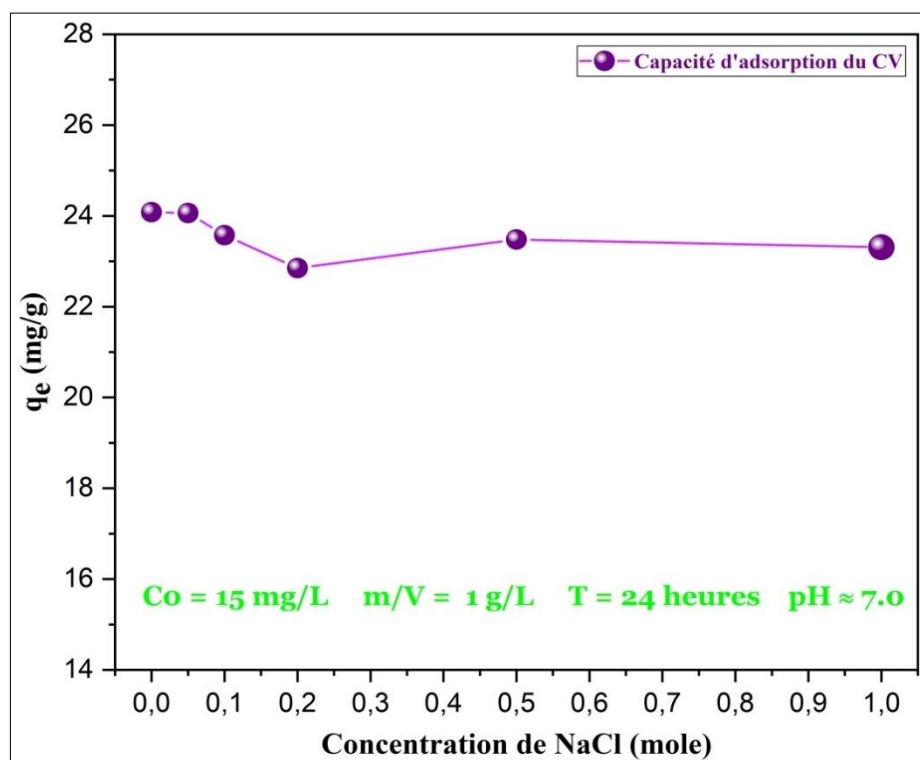


Figure VI.8. Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption du CV par le PP-700.

Partie C : Résultats et discussions

VI.6 Régénération du biochar PP-700

L'adsorption-désorption des deux concentrations initiales ($C_0 = 15\text{mg/L}$ et 30 mg/L) du colorant CV par le PP-700 a été réalisée pendant 04 cycles comme le montre la figure VI.9. Selon les taux d'élimination du CV présents dans chaque cycle, il y a une diminution progressive de l'efficacité d'élimination après chaque cycle, dans le premier cycle, le taux d'élimination du CV est de 98.8 % pour $C_0 = 15\text{mg/L}$ et de 87.32 % pour $C_0 = 30\text{mg/L}$. Au quatrième cycle, les pourcentages d'élimination du CV sont réduits à 44,7 % à $C_0 = 15\text{ mg/L}$ et 32,2 % à 30 mg/L (Tableau VI.4). Cette diminution significative est due à la saturation des sites actifs présents à la surface du PP-700 [256]. De plus, les quantités de désorption sont de 14.7 mg/L , et de 29.75 mg/L avec des taux d'élimination de 97.8 % et 99.2 % du CV total adsorbé lors les deux tests de régénération (14.82 mg/L et 29.82 mg/L) [257].

Après la désorption, le PP-700 a été réutilisé pour un nouveau cycle et son pourcentage d'élimination était d'environ 80.1% pour $C_0 = 15\text{ mg/L}$ et 51.9 % pour $C_0 = 30\text{ mg/L}$. Concluant que le PP-700 peut être régénéré et réutilisé plusieurs fois pour éliminer les colorants textiles, ce qui contribue à réduire le coût du processus d'adsorption. Par conséquent, le biochar PP-700 est considéré comme un adsorbant efficace, économique et sans risque environnementale [199, 209].

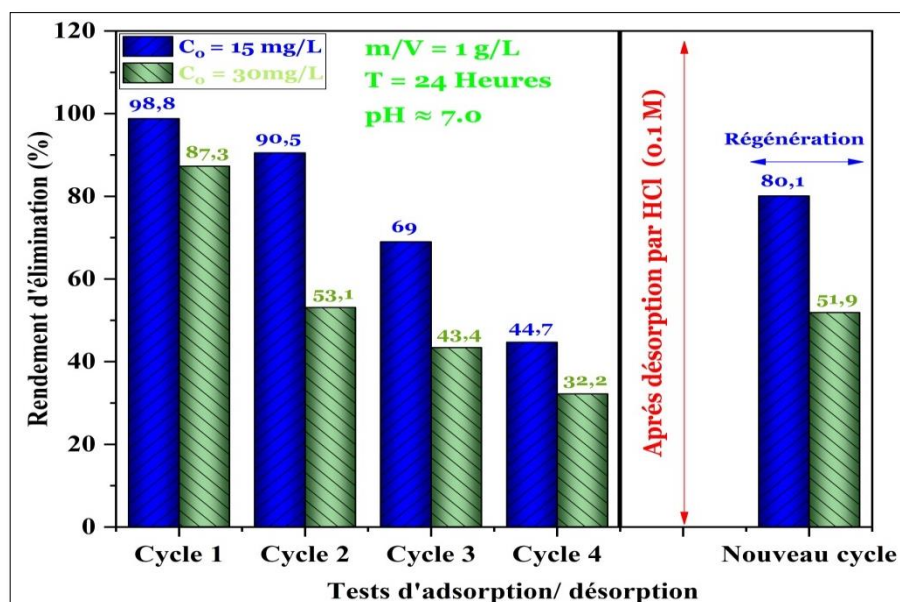


Figure VI.9. Cycles d'adsorption, désorption et réutilisabilité de PP-700.

Partie C : Résultats et discussions

Tableau VI.4. Paramètres de la régénération du CV par PP-700 pour les deux concentrations initiales.

Concentration initiale	$C_0 = 15 \text{ mg/L}$			$C_0 = 30 \text{ mg/L}$		
	Ce adsorbée (mg/L)	qe (mg/g)	R (%)	Ce adsorbée (mg/L)	qe (mg/g)	R (%)
Cycle 1	14.8	24.71	98.82	26.2	43.66	87.32
Cycle 2	13.67	22.62	90.48	15.93	26.55	53.1
Cycle 3	10.3	17.24	68.95	13	21.7	43.4
Cycle 4	6.7	11.17	44.68	9.67	16.12	32.23
Désorption	14.67	24.46	97.83	29.75	49.58	99.16
Régénération	12	20.03	80.12	15.58	25.97	51.94

VI.7 Cinétique d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars

La cinétique d'adsorption du colorant MB par les 03 biochars préparés (PP-500, PP-600 et PP-800) à une concentration initiale de MB égale à 20 mg/L a été étudié. Les données de rendement d'élimination R(%) et la capacité d'adsorption maximales sont représentées sur la figure VI.10 (a,b). Ensuite, la quantité adsorbée du colorant MB augmente rapidement dans les 10 premières minutes, ce qui est dû à la disponibilité des sites actifs sur le biochar. Puis, ils ont commencé à atteindre un plateau lorsque les sites actifs sont complètement saturés [258]. La quantité adsorbée est proportionnelle à la température de pyrolyse de PP-biochar en raison du développement de la texture du charbon à haute température [259].

La capacité d'adsorption atteint 15.84 mg/g (pp-500), 16.26 mg/g (PP-600) et 18 mg/g (PP-800) pour une concentration initiale de 20 mg/L. Cependant, les taux d'élimination ont diminué et l'équilibre d'adsorption a été atteint en 180 minutes pour les 03 PP-biochars étudiés en raison de la saturation des sites actifs sur la surface du biochar [260, 261].

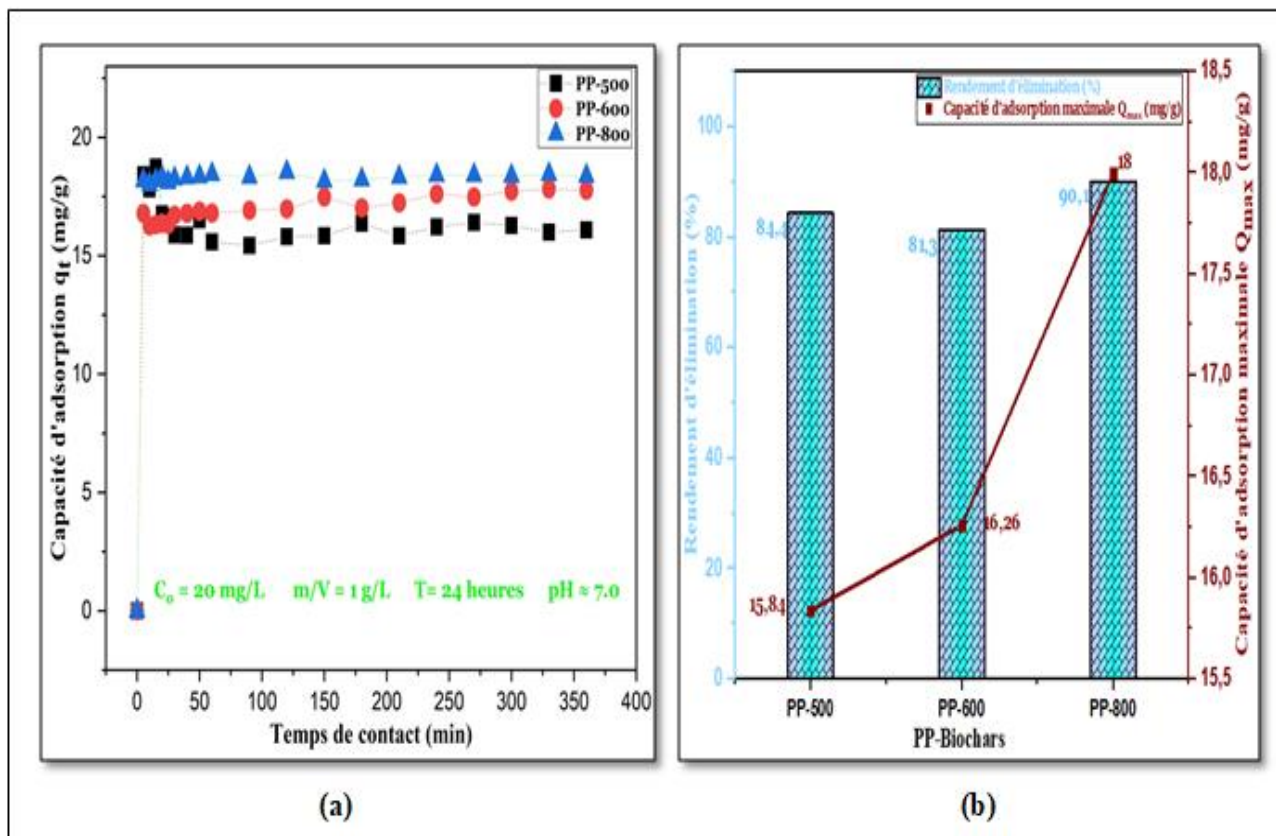


Figure IV.10. [(a) : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant MB q_t (mg/g) par les 03 biochars préparés, (b) : le rendement d'élimination du colorant MB R (%) et la capacité d'adsorption maximale Q_{max} (mg/g)].

VI.7.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant bleu de Méthylène (MB) par les 03 PP-biochars

Les données de la cinétique d'adsorption du MB par les 03 PP-biochars ont été ajustés à l'aide de 04 modèles cinétique les plus connus : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO), Elovich et Avrami (figure VI.11). De plus, le tableau VI.5 regroupe les principaux paramètres des modèles qui ont été utilisés pour décrire le mécanisme d'adsorption. Les paramètres calculés sont très proches puisque le coefficient de corrélation ajusté est compris entre 0,983 et 0,999 ce qui montre une très bonne corrélation [262]. La valeur du chi-carré χ^2 varie entre 0.01 et 0.272 pour le modèle d'Avrami et entre 0.011 et 0.262 pour le PPO et PSO. Ainsi, les valeurs théoriques de la capacité d'adsorption maximale (Q_{max} , mg/g) sont quasiment les mêmes pour les 03 modèles et sont très proches des valeurs expérimentales (16.17 mg/g pour PP-500, 17.03 mg/g pour PP-600 et 18.30 mg/g pour PP-800). Et aussi, la différence entre les valeurs d'erreur standard n'est pas significative, et elles sont plus

Partie C : Résultats et discussions

faibles dans le cas du modèle d'Avrami. De plus, modèle d'Avrami décrit le changement potentiel des taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale et du temps de contact et quantifie également les ordres cinétiques fractionnaires, impliquant la nucléation instantanée et la croissance unidimensionnelle [235, 263].

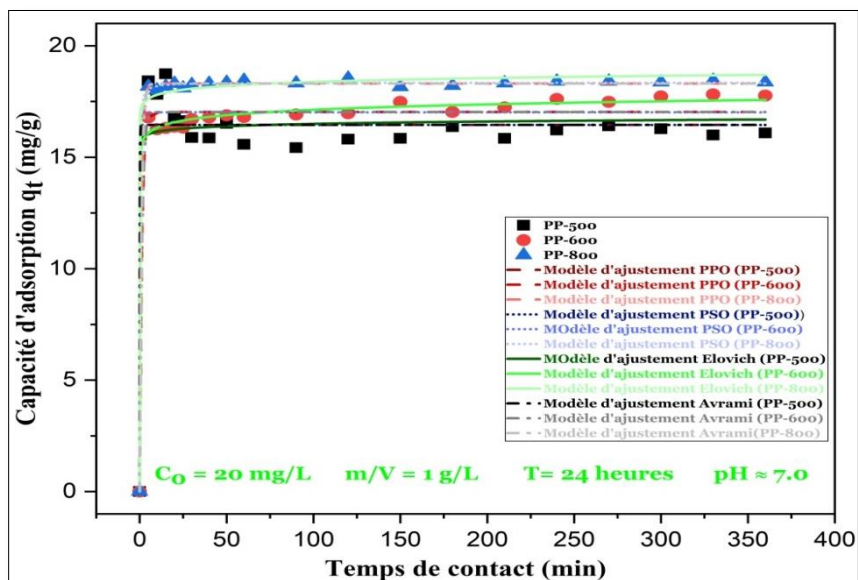


Figure VI.11. Modèles d'ajustement (PPO, PSO, Elovich et Avrami) de la cinétique d'adsorption du colorant MB par les 03 biochars préparés (PP-500, PP-600 et PP-800).

Tableau VI.5. Paramètres de la cinétique d'adsorption du colorant MB par les 03 PP-biochars (PP-500, PP-600 et PP-800)

Modèle	Paramètre	Unité	PP-biochars		
			PP-500	PP-600	PP-800
PPO	K_1	1/min	0.89 ± 0.47	0.83 ± 0.40	0.986 ± 0.20
	q_{\max}	mg/g	16.18 ± 0.1	17.03 ± 0.12	18.30 ± 0.03
	R^2_{adj}	-	0.987	0.983	0.999
	χ^2	-	0.18	0.262	0.016
	Erreur standard	-	0.163	0.093	0.023
PSO	K_2	g/mg.min	$2.6E+43 \pm 2.9E+44$	$4.2E+40 \pm 1.9E+44$	0.65 ± 0.23
	q_{\max}	mg/g	16.17 ± 0.12	17.01 ± 0.16	18.34 ± 0.03

Partie C : Résultats et discussions

	R^2_{adj}	-	0.987	0.983	0.999
	χ^2	-	0.182	0.265	0.011
	Erreur standard	-	0.225	0.092	0.024
Elovich	A	Mg/g.min	9.73E+43± 4.63E+44	9.76E+18± 4.71E+19	2.36E+29 ± 2.53E+30
	B	mg/g	6.53 ± 0.32	2.88 ± 0.29	4.01 ± 0.60
	R^2_{adj}	-	0.963	0.949	0.950
	χ^2	-	0.068	0.037	0.042
	Erreur standard	-	4.62	4.71	2.53
Avrami	k_A	1/min	0.76	0.81	0.89± 1.14E+7
	n_A	-	0.76	0.81	0.89± 1.14E+7
	q_{max}	mg/g	16.18 ± 0.16	17.03± 0.1	18.30 ± 0.02
	R^2_{adj}	-	0.987	0.983	0.999
	χ^2	-	0.195	0.272	0.01
	Erreur standard	-	0.166	0.095	0.023

VI.8 Isotherme d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars

Les isothermes d'adsorption du colorant MB par les 03 PP-biochars (PP-500, PP-600 et PP-800) avec des concentrations initiales du colorant allant de 2 à 500 mg/L sont illustrées sur la figure VI.12 (a). Les isothermes obtenues ont été classées de type L selon la classification de Giles et al 1974. Ensuite, la quantité adsorbée du colorant (q_e , mg/g) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale (c_e , mg/L). Cela est dû à l'amélioration de la force motrice pour le transfert des molécules de colorant MB du soluté à la surface du biochar, à des niveaux élevés de concentration de MB [178, 264]. Mais, le PP-600 a montré des valeurs de capacité d'adsorption plus élevées de 1.06 mg/g à 182.38 mg/g par rapport aux autres échantillons (PP-500 et PP-800), soit 1.59 mg/g à 162.22 mg/g et à partir de 1.80 mg/g à 113.30 mg/g. Ces résultats sont mis en évidence par les propriétés texturales du PP-600 qui sont favorables à

Partie C : Résultats et discussions

l'adsorption des molécules de MB (haute affinité) bien meilleures que celles du PP-500 et PP-800. Par conséquent, le colorant MB peut facilement pénétrer dans les pores du PP-600 et atteindre les sites actifs d'adsorption des molécules de MB [265]. De plus, leur rendement d'élimination du MB sont présentés sur la figure VI (b), (c) et (d), respectivement. Pour le PP-500, le rendement d'élimination commence de 79.24 % à 2 mg/L et monte jusqu'à 93.9 % à 10 mg/L, après il diminue progressivement jusqu'à 27.14 % à 300 mg/L. Cela indique que le PP-500 à des rendements élevés à des faibles concentrations du MB seulement. Lors le colorant MB est éliminé par le PP-600, les rendements sont de 53.15% à 2 mg/L, 78.3% à 10 mg/L et 34.62 % à 300mg/L, ce qui signifie que le PP-600 résiste à des fortes concentrations de MB. Il donne un rendement plus élevé que les autres PP-biochars, en raison de la haute affinité entre les molécules du MB et le PP-600 [266]. Enfin, le PP-800 a enregistré des rendements de 90.15 % à 2 mg/L, 95.53 % à 10 mg/L et 21.53 % à 300mg/L, ce qui implique que le PP-800 à des rendements assez élevés à faible concentration du MB mais à forte concentration, le rendement diminue. Selon les rendements enregistrés pour les différents PP-biochars, le PP-600 est le plus efficace dans toute la gamme de la concentration initiale étudiée, puis le PP-500 avec une efficacité à faible concentration et enfin le PP-800 avec une efficacité assez élevée à faible concentration, en raison de sa température de pyrolyse élevée qui affecte directement les propriétés du matériau [267, 268].

Partie C : Résultats et discussions

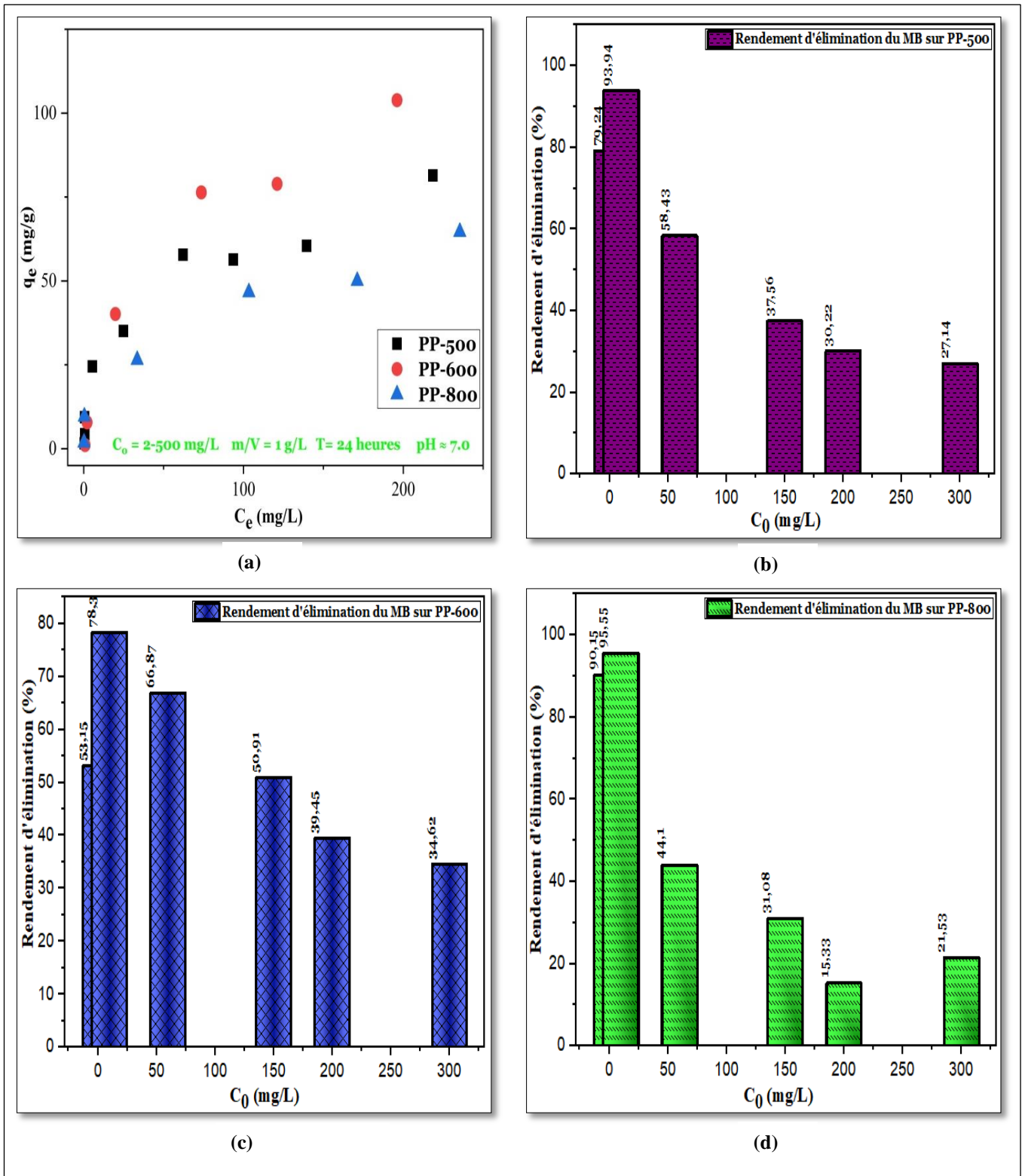


Figure VI.12. [(a) : Isotherme d'adsorption du colorant MB sur les 03 PP-biochars préparés, (b), (c) et (d) : Rendement d'adsorption du MB sur PP-500, PP-600 et PP-800, respectivement].

Partie C : Résultats et discussions

VI.8.1 Modélisation d'isotherme d'adsorption du colorant Méthylène Bleu (MB) par les 03 biochars.

Les isothermes d'adsorption de MB par les 03 PP-biochars a été ajusté par les 04 modèles d'isothermes non-linéaires qui sont déjà utilisés dans l'étude d'isotherme de CV par le PP-700 (figure VI.13). Les divers paramètres d'ajustement sont récapitulés dans le tableau VI.6. Selon les différents résultats obtenus, le modèle de Redlich-Peterson est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales de tous les isothermes, avec un coefficient de corrélation de 0.982 (PP-500), 0.983 (PP-600) et 0.975 (PP-800). De plus, les valeurs minimales de chi-carré χ^2 de 16.1, 30.2 et 14.8 pour PP-500, PP-600 et PP-800, respectivement. Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption du MB par les 03 PP-biochars est en monocouche contrôlé par une adsorption multicouche [269], qui implique différentes interactions produites physiques et chimiques, résultant de l'hétérogénéité de la surface des PP-biochars [270].

Par conséquent, le PP-600 enregistre la valeur expérimentale la plus élevée de la capacité d'adsorption du MB selon le modèle de Langmuir, après le PP-500 avec 85.01 mg/g et le PP-800 avec 78.32 mg/g. Les 04 modèles peuvent être classés selon les plus grands coefficients de corrélation par l'ordre suivant : Redlich-Peterson > Freundlich > Langmuir > Liu [271].

Enfin, les 03 biochars préparés présentent des excellentes propriétés, une grande efficacité à faible coût et sont respectueux de l'environnement pour l'élimination des colorants textiles et du MB en particulier.

Partie C : Résultats et discussions

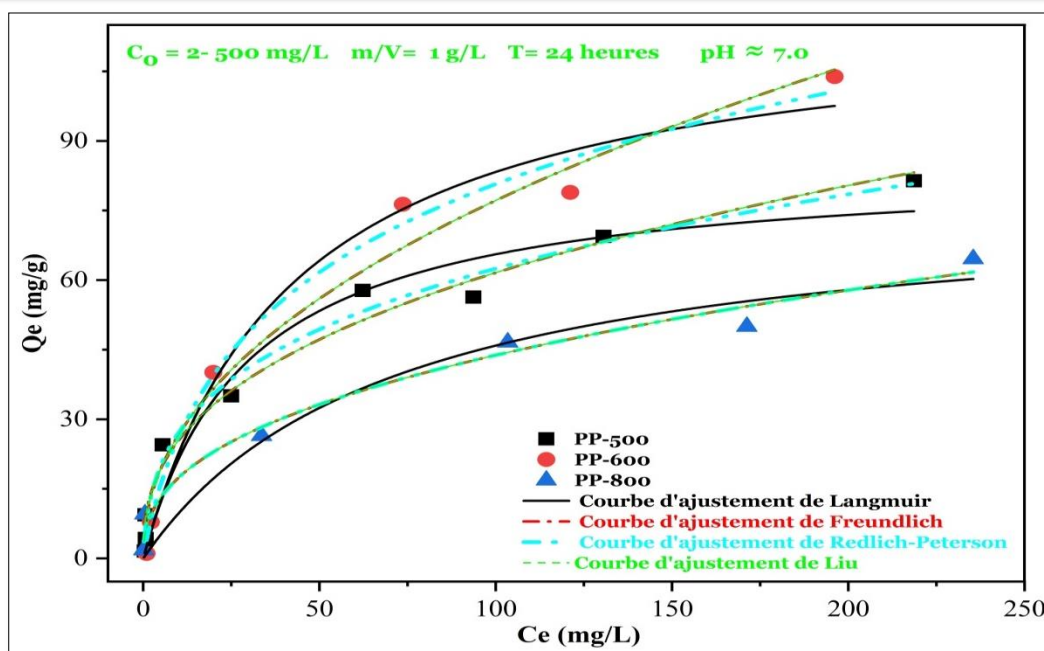


Figure VI.13. Modèles d'isotherme d'adsorption du MB par les 03 biochars préparés (PP-500, PP-600 et PP-800).

VI.9 Effet de la cinétique en système Binaire

VI.9.1 Etude cinétique du mélange du cristal violet (CV) et du méthylène bleu (MB)

La cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MB) a été étudiée par le PP-700 à une concentration initiale de 30 mg/L pour les deux colorants, comme le montre la figure VI.14. Les capacités d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700 augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Elles sont rapides dans les 10 premières minutes, avec 19.67 mg/g pour le CV et 27.47 mg/g pour le MB. De plus, le colorant CV est fortement affecté par le MB, car le MB a une structure plus grande que CV. Ensuite, la cinétique d'adsorption du système binaire est caractérisée par la forte compétitivité sur les sites actifs du PP-700 par les deux colorants chargés positivement ce qui provoque un effet antagoniste, ainsi le colorant le plus léger et le plus attractif par les groupes fonctionnels présente la capacité d'adsorption la plus élevée lors du processus d'adsorption [272].

Cependant, l'équilibre d'adsorption est atteint en environ 120 minutes pour les deux colorants indiquant une saturation complète des sites actifs du PP-700. Par conséquent, le MB interagit beaucoup mieux que le CV dans le processus d'adsorption d'un système binaire.

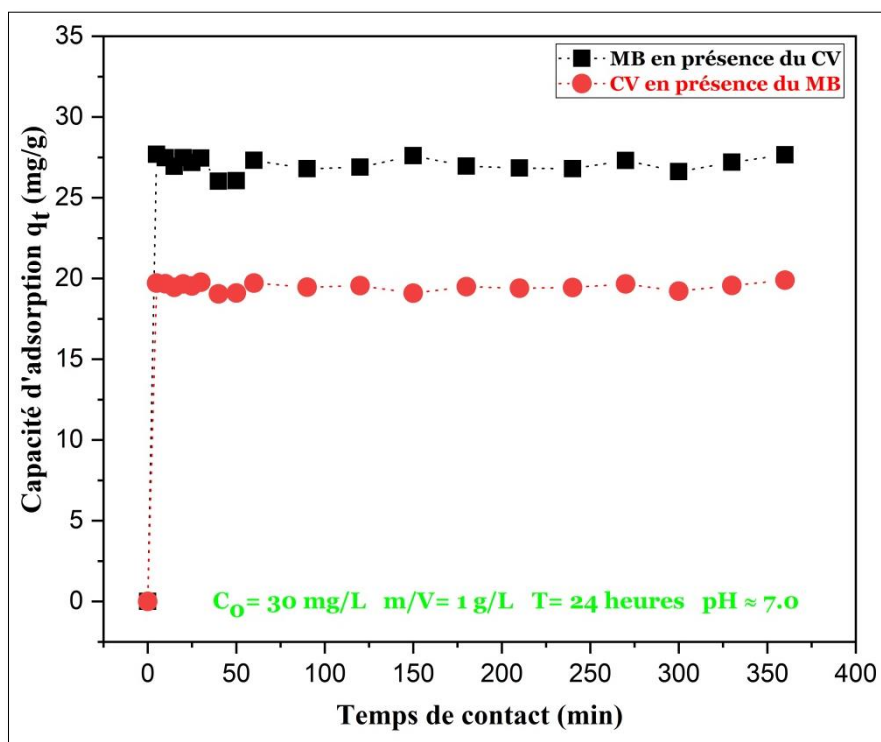


Figure VI.14. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MB) par le PP-700.

VI.9.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et MB

Les résultats de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) ont été évalués par les quatre modèles d'ajustement les plus applicables en cinétique d'adsorption, à savoir: pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO), Avrami et Elovich, comme le montre la figure VI.15. D'après les coefficients de corrélation et les chi-carrés χ^2 présents, les deux modèles PPO et PSO sont les plus fiables avec les résultats expérimentaux. Ensuite, les paramètres d'ajustements des deux modèles sont présentés dans le tableau VI.6 et sont presque égaux, avec des coefficients de corrélation de 0.994 pour MB/CV et de 0.997 pour CV/MB. Ainsi, les chi carrés χ^2 sont de 0.24 pour MB/CV et de 0.058 pour CV/MB. De plus, les capacités maximales d'adsorption enregistrées dans les deux modèles sont proches des valeurs expérimentales avec 27.07 mg/g pour MB/CV et 19.50 mg/g pour le CV/MB, avec des valeurs d'erreur standards faibles (0.111 et 0.148) pour MB/CV et (0.055 et 0.064) CV/MB, respectivement. Cependant, le PPO est caractérisé par l'adsorption physique et le PSO est connu par l'adsorption chimique limitant la vitesse de transfert des molécules de colorant dans une solution aqueuse [273]. Cela signifie que l'adsorption de ce mélange cationique (CV et MB) est de nature physique et chimique

Partie C : Résultats et discussions

sur une surface hétérogène de PP-700 [274]. L'affinité entre le PP-700 et le mélange (CV et MB) change en raison de la concurrence pour les sites actifs disponibles. C'est pourquoi MB est plus accessible aux sites actifs du PP-700 grâce à sa haute solubilité dans l'eau et ces molécules sont plus légères et plus rapides par rapport aux molécules CV[275].

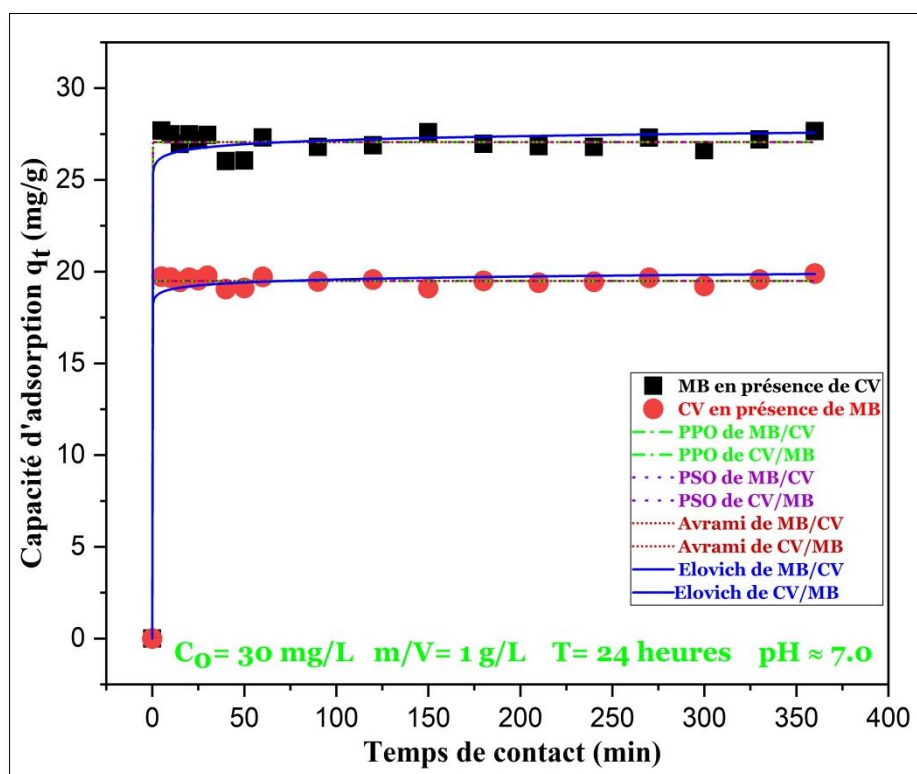


Figure VI.15. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700.

Tableau VI.6. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700.

Modèle	Paramètre	Unité	Système binaire	
			MB	CV
PPO	K_1	1/min	73.34	7.51
	q_{max}	mg/g	27.07	19.50
	R^2_{adj}	-	0.994	0.997
	χ^2	-	0.24	0.058
	Erreur standard	-	0.111	0.055
PSO	K_2	g/mg.min	1.158	4.27

Partie C : Résultats et discussions

	q_{\max}	mg/g	27.07	19.50
	R^2_{adj}	-	0.994	0.997
	χ^2	-	0.24	0.058
	Erreur standard	-	0.148	0.064
Elovich	A	Mg/g.min	3.55	5.38
	B	mg/g	3.14	4.28
	R^2_{adj}	-	0.987	0.99
	χ^2	-	0.476	0.174
	Erreur standard	-	1.17E+36	1.43E+35
Avrami	k_A	1/min	71.45	4.67
	n_A	-	71.45	4.67
	q_{\max}	mg/g	27.07	19.50
	R^2_{adj}	-	0.993	0.997
	χ^2	-	0.25	0.062
	Erreur standard	-	0.115	0.057

VI.9.2 Etude de la cinétique du Mélange du cristal violet (CV) et du vert brillant (VB)

La cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et VB) a été étudiée par le PP-700 à une concentration initiale de 15 mg/L pour les deux colorants, comme le montre la figure VI.16. Les capacités d'adsorption du mélange (CV et VB) par le PP-700 augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Elles sont rapides dans les 10 premières minutes, avec 15.93 mg/g pour le VB et dans les 15 premières minutes avec 18.24 mg/g pour le CV. De plus, les deux colorants sont de nature cationique, mais le colorant CV affecte le colorant VB, car le CV est le plus attiré par les groupes fonctionnels de PP-700 et a une capacité d'adsorption plus élevée lors du processus d'adsorption. Ensuite, la cinétique d'adsorption du système binaire est caractérisée par la forte compétitivité sur les sites actifs du PP-700 par les deux colorants (CV et VB). Dans ce cas, le CV est le colorant le plus répondu dans ce test d'adsorption. Cependant, l'équilibre d'adsorption est atteint en environ 210 minutes pour les deux

Partie C : Résultats et discussions

colorants indiquant une saturation complète des sites actifs du PP-700 avec des capacités d'adsorption de 16.17 mg/g pour le VB et 18.11mg/g pour le CV [276]. Par conséquent, le CV a donné des capacités d'adsorption plus élevées que le VB, ce qui signifie que le CV interagit fortement avec le PP-700 à une faible concentration initiale dans ce système binaire, alors que le VB favorise les interactions intermoléculaires avec les molécules du CV [277].

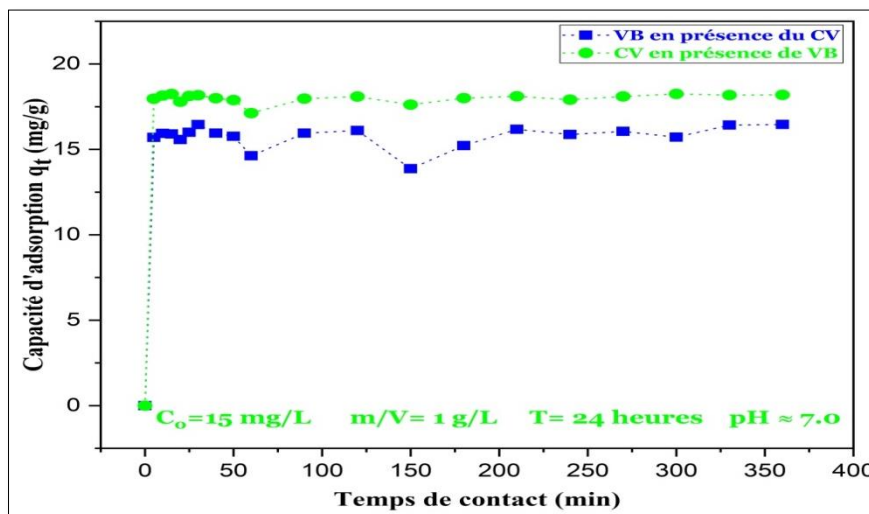


Figure VI.16. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et VB) par le PP-700

VI.9.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et VB

La cinétique d'adsorption du mélange (CV et VB) a été modélisée par les quatre modèles d'adsorption (PPO, PSO, Elovich et Avrami). Selon les résultats obtenus à partir du mélange (CV et VB) de la figure VI.17, les deux modèles d'ajustements PPO et PSO conviennent aux résultats expérimentaux et présentent des coefficients de corrélation élevés de 0.97 pour VB/CV et 0.996 pour CV/VB. Ainsi, les chi-carrés des deux modèles sont minimums de 0.40 pour VB/CV et de 0.070 pour CV/VB, avec des valeurs d'erreur standards faibles comme indiqué dans le tableau VI.7. De plus, les capacités maximales d'adsorption calculées sont proches des valeurs expérimentales, 15.78 mg/g pour VB/CV et 17.99 mg/g pour CV/VB. Par conséquent, le processus d'adsorption de ce mélange de colorants cationiques (CV et VB) est à la fois de nature physico-chimique [278]. Dans ce système, les sites actifs du PP-700 préfèrent se lier au CV, ce qui augmente l'adsorption compétitive du colorant CV par rapport au VB (adsorption synergique). Mais les molécules de colorant VB améliorent les

Partie C : Résultats et discussions

interactions moléculaires avec le CV, ce qui signifie qu'il existe des sites actifs disponibles pour l'élimination du colorant CV[277].

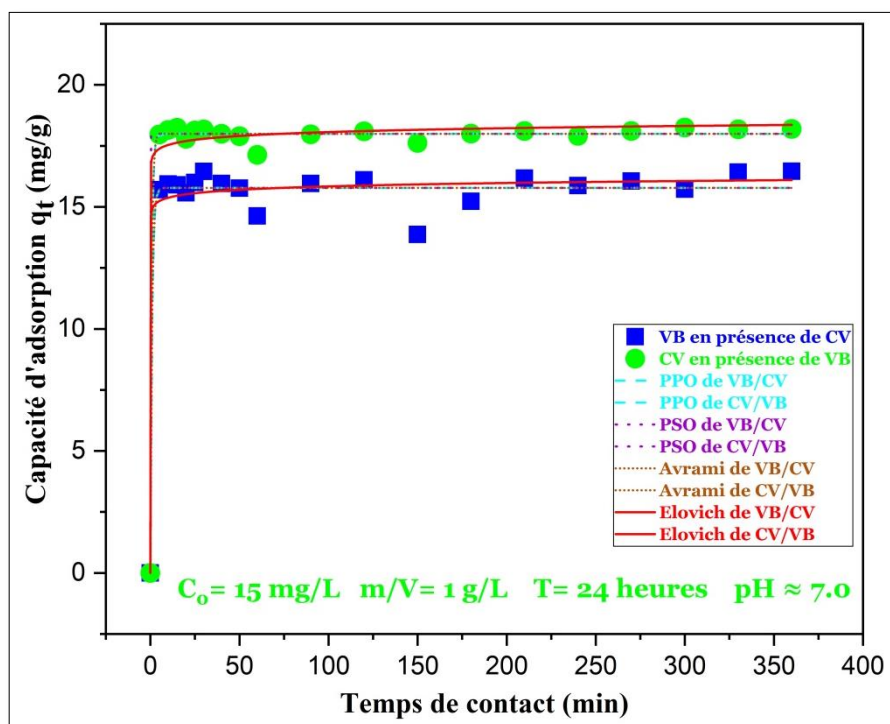


Figure VI.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et VB) par le PP-700

Tableau VI.7. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et VB) par le PP-700.

Modèle	Paramètre	Unité	Système binaire	
			CV	VB
PPO	K_1	1/min	1.30	1.064
	q_{max}	mg/g	17.99	15.78
	R^2_{adj}	-	0.996	0.97
	χ^2	-	0.07	0.40
	Erreur standard	-	0.062	0.149
PSO	K_2	g/mg.min	1.44E+43	-9.63E+42
	q_{max}	mg/g	17.99	15.78
	R^2_{adj}	-	0.996	0.97
	χ^2	-	0.07	0.40

Partie C : Résultats et discussions

	Erreur standard	-	0.093	0.177
Elovich	A	Mg/g.min	4.33	3.01
	B	mg/g	4.37	4.97
	R^2_{adj}	-	0.99	0.964
	χ^2	-	0.147	0.46
	Erreur standard	-	1.02E+33	1.42E+33
Avrami	k_A	1/min	1.139	1.031
	n_A	-	1.139	1.031
	q_{max}	mg/g	17.99	15.78
	R^2_{adj}	-	0.996	0.97
	χ^2	-	0.074	0.42
	Erreur standard	-	0.064	0.153

VI.9.3 Etude de la cinétique du Mélange du cristal violet (CV) et du méthyle orange (MO)

La cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MO) a été étudiée par le PP-700 à une concentration initiale de 45 mg/L pour les deux colorants, comme le montre la figure VI.18. Les capacités d'adsorption du mélange (CV et MO) par le PP-700 augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Elles sont rapides dans les 15 premières minutes, avec 2.75 mg/g pour le CV et 23.33 mg/g pour le MO. Le CV a réagi faiblement dans ce test d'adsorption, mais le colorant MO fortement affecté le colorant CV, car le MO a une nature anionique qui est plus attractive pour les sites actifs de la surface de PP-700 chargée positivement ce qui provoque un effet synergique. Cela est dû à la forte affinité entre le MO et le PP-700 [279], avec une capacité d'adsorption plus supérieure à CV.

Partie C : Résultats et discussions

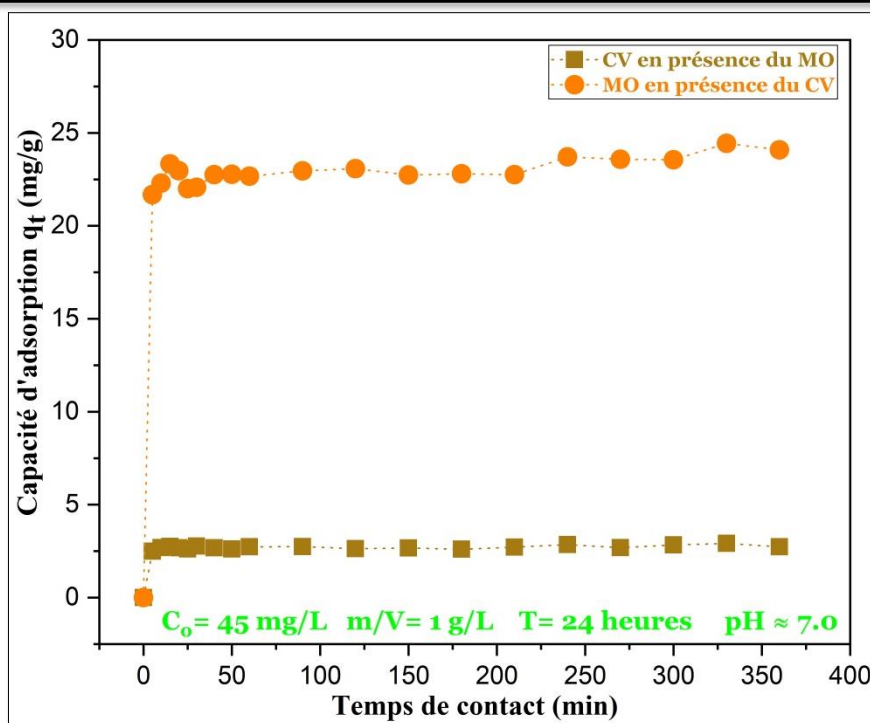


Figure VI.18. Cinétique d'adsorption du mélange binaire (CV et MO) par le PP-700.

Cependant, l'équilibre d'adsorption est atteint en environ 240 minutes pour les deux colorants indiquant une saturation complète des sites actifs du PP-700 par le MO, avec des capacités d'adsorption de 2.85 mg/g pour le CV et 23.70 mg/g pour le MO. Ainsi, ce résultat démontre que le colorant MO est plus fortement attiré par le PP-700 à une concentration initiale de 45 mg/L, par rapport au CV dans ce système binaire.

VI.9.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV et MO

La cinétique d'adsorption du mélange (CV et MO) a été évaluée avec les quatre modèles d'ajustement de la cinétique d'adsorption les plus couramment utilisés (PPO, PSO, Elovich et Avrami). La figure VI.19 représente les 04 modèles d'ajustement, et le modèle d'Elovich est le modèle d'ajustement le mieux adopté à la cinétique d'adsorption du mélange de colorant cationique (CV) et anionique (MO), avec un coefficient de corrélation élevé de 0.981 pour le CV/MO et 0.992 pour le MO/CV. Ensuite, les chi-carrés sont les plus faibles parmi les modèles testés avec des valeurs de 0.007 pour CV/MO et 0.223 pour MO/CV comme indiqué dans le tableau VI.8. Les capacités d'adsorption du modèle de PPO et d'Avrami sont les plus proches des valeurs expérimentales (2.72 mg/g pour CV/MO et 23.04 mg/g pour MO/CV). Cependant, le modèle d'ajustement d'Elovich est utilisé pour l'adsorption de colorants

Partie C : Résultats et discussions

sur des surfaces d'adsorbants hétérogènes [238], et qui suppose que les sites d'adsorption augmentent avec le temps de la cinétique d'adsorption, indiquant une adsorption multicouche de nature chimique [280, 281]. L'adsorption des molécules MO par les sites actifs du PP-700 est supérieure à celle du colorant CV(adsorption synergique) en raison de la porosité des molécules MO et de la forte affinité entre MO et PP-700 qui est due aux effets interactifs et compétitifs présents dans ce système binaire [282].

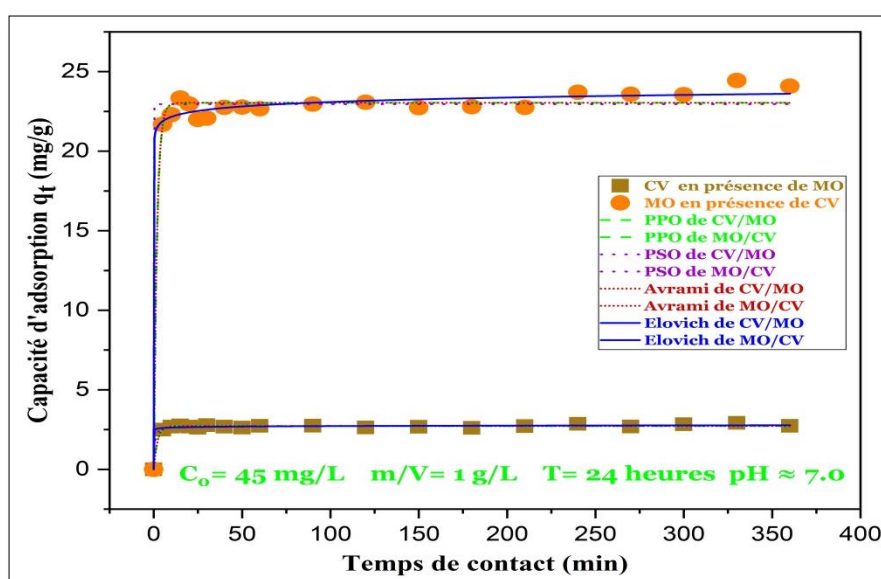


Figure VI.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MO) par le PP-700.

Tableau VI.8. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption du mélange (CV et MO) par le PP-700.

Modèle	Paramètre	Unité	Système binaire	
			CV	MO
PPO	K_1	1/min	0.50	0.555
	q_{max}	mg/g	2.71	23.04
	R^2_{adj}	-	0.981	0.985
	χ^2	-	0.007	0.40
	Erreur standard	-	0.02	0.09
PSO	K_2	g/mg.min	0.867	1.207
	q_{max}	mg/g	2.74	22.96
	R^2_{adj}	-	0.981	0.981

Partie C : Résultats et discussions

	χ^2	-	0.007	0.50
	Erreur standard	-	0.024	0.163
Elovich	A	Mg/g.min	3.305	2.695
	B	mg/g	24.48	2.475
	R^2_{adj}	-	0.981	0.992
	χ^2	-	0.007	0.223
	Erreur standard	-	8.036E+26	3.192E+23
Avrami	k_A	1/min	0.705	0.745
	n_A	-	0.705	0.745
	q_{max}	mg/g	2.72	23.04
	R^2_{adj}	-	0.980	0.984
	χ^2	-	0.007	0.421
	Erreur standard	-	0.021	1.708E-9

VI.10 Optimisation d'élimination du colorant Méthylène bleu (MB) par le biochar modifié MB-600

VI.10.1 Généralité sur le Minitab 17

Le logiciel MINITAB (version 17) est un outil statistique facile à utiliser [283]. Il fournit une meilleure présentation des résultats en exploitant ses pouvoirs pour résoudre les problèmes complexes posés [284], par des statistiques descriptives pour des données sélectionnées, des séries chronologiques, une analyse en composantes principales, une analyse discriminante et des méthodes non paramétriques, tout en surveillant la qualité des données enregistrées [285]. Il contient de nombreuses méthodes de corrélation et de régression simples et multiples, ainsi que des plans expérimentaux et des tests d'indépendance.

VI.10.2 Les plans d'expériences

Les plans d'expériences sont largement utilisés dans l'industrie textile pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Ils permettent d'obtenir un meilleur protocole expérimental, en modélisant la réponse en fonction des variables proposées dans le

Partie C : Résultats et discussions

système traité. Cela permet de réduire le nombre d'essais expérimentaux et d'étudier un grand nombre des facteurs avec leurs interactions enregistrées.

Dans cette étude, la méthode Taguchi est utilisée pour optimiser les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant MB par le MB-600, décrit et conçu dans la section suivante.

VI.10.2.1 Description de la méthode de Taguchi (PT)

Le plan d'expérience de Taguchi (1960) est largement utilisé dans l'industrie, et le but de cette méthode est de comprendre et de résoudre le problème étudié. Elle s'appuie sur des techniques industrielles et statistiques. Cette méthode est utilisée dans deux sens : la conception du système et le processus de production [286]. Le modèle de Taguchi ne prend pas en compte les interactions d'ordre 2 et elles sont négligeables [287]. Son avantage est d'obtenir des résultats avec un petit nombre d'essais expérimentaux par rapport à d'autre modèle. Elle est basée sur les tableaux orthogonaux, avec le sélectionnement des niveaux de facteur à chaque fois pour réduire le nombre de passage le plus possible. La méthode de Taguchi essaie d'identifier les facteurs contrôlables afin de réduire l'influence des facteurs incontrôlables (facteurs de bruit). Cette méthode comprend plusieurs matrices à utiliser en fonction du nombre d'essais disponibles, à savoir L9 (9 essais 3^3), L18 (18 essais 2×3^2) et L27 (27 essais 3^3) avec n facteurs à différents niveaux [288].

VI.10.2.2 Conception du plan d'expérience par la méthode de Taguchi (PT)

Dans cette étude, le plan d'expérience de la méthode de Taguchi a été utilisé pour optimiser les tests d'adsorption du colorant MB par le MB-600 avec une matrice de 9 essais L9 (3^3) et 3 facteurs ce qui est illustré dans le tableau VII.9. De plus, le dosage du MB-600, la concentration du colorant MB et le pH sont considérés comme des facteurs de contrôles. D'après les résultats obtenus, les facteurs de contrôles ont choisi la qualité significative le plus grand est meilleur (Larger is better).

Partie C : Résultats et discussions

Tableau VI.9. Conception du plan d'expérience orthogonal L9 de la méthode de Taguchi des tests d'adsorption du colorant MB par le MB-600.

N° Exp	Dosage du MB-600 (g)	Ph	Concentration du MB (mg/L)	Qads (mg/g)
1	0.2	3	5	2.84
2	0.2	7	25	2.47
3	0.2	11	45	10.20
4	1.5	3	25	11.57
5	1.5	7	45	7.65
6	1.5	11	5	58.56
7	2.8	3	45	1.54
8	2.8	7	5	3.19
9	2.8	11	25	4.75
$R^2 = 97.1\%$			$R_{adj}^2 = 88.2\%$	

VI.10.3 Analyse statistique des résultats

L'analyse statique des résultats expérimentaux des tests d'adsorption du colorant MB par le MB-600 a été réalisée par régression linéaire multiple dans le logiciel Minitab17.

VI.10.3.1 Diagramme des effets principaux

La figure VI.20 est un diagramme des effets principaux de l'adsorption du colorant MB par le MB-600. Ce diagramme est souvent utilisé lorsque plusieurs facteurs sont présentés et ces effets peuvent être positifs ou négatifs selon la nature du facteur traité, qualitatif ou quantitatif, contrôlable ou incontrôlable, continue ou discontinue [289]. D'après le diagramme, le facteur de dosage a un effet positif entre 0.2 et 1.5g, après cette valeur l'effet devient négatif pour des valeurs de dosage plus élevées. Cela signifie que les sites actifs du MB-600 seront vides car la concentration du colorant MB est faible par rapport à la dose ajoutée de MB-600. Ensuite, le pH a un effet positif sur l'élimination du colorant MB dans le MB-600, avec une élimination significative à pH égal à 11. Ce qui signifie que l'adsorption du MB par le MB-600 est favorisée dans le milieu basique. Enfin, la concentration a un effet négatif sur

Partie C : Résultats et discussions

l'adsorption du colorant MB par le MB-600, car une augmentation de la concentration du MB indique la présence d'un grand nombre de molécule du colorant MB dans la solution, ce qui nécessite plus des sites actifs du MB-600 et plus de temps pour les éliminer.

Effet du dosage \geq Effet du pH $>$ Effet de la concentration

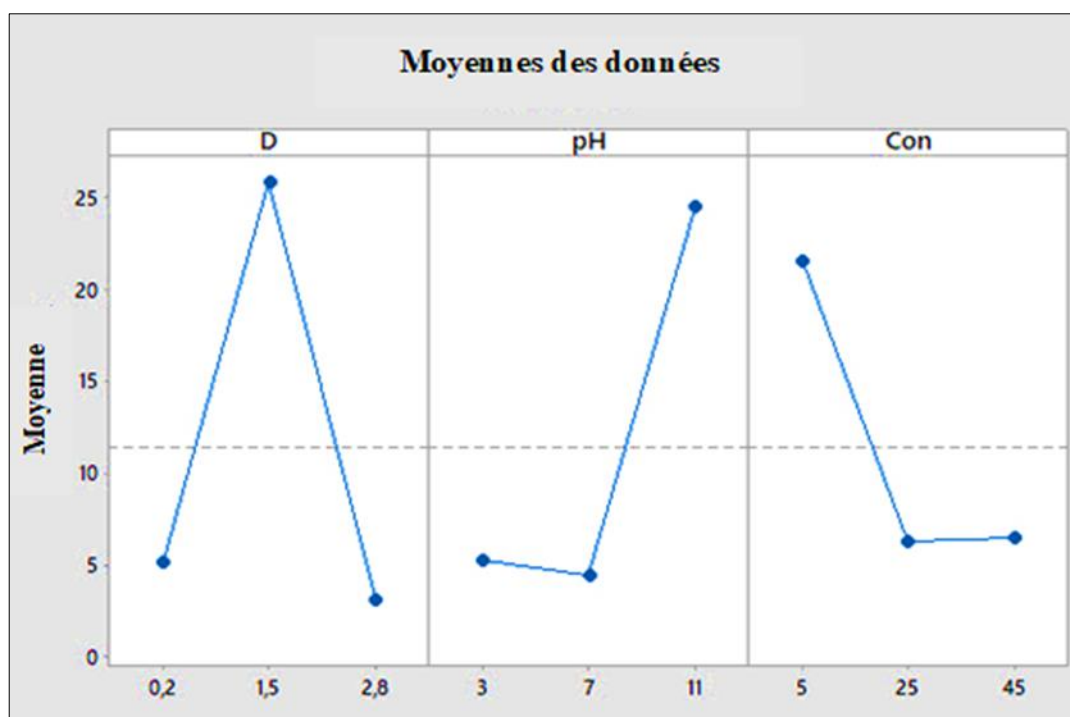


Figure VI.20. Diagramme des effets principaux de l'adsorption du MB par le MB-600.

VI.11 Conclusion

Cette partie expérimentale décrit dans un premier lieu la caractérisation de différents adsorbants préparés à travers plusieurs analyses dans le but d'en déduire le meilleur qui possède de bonnes propriétés et qui confère une grande capacité d'adsorption aux colorants utilisés.

En deuxième lieu, l'étude expérimentale de l'adsorption des colorants utilisés sur les PP-biochars dans le système simple et binaire en mode batch a obtenu les résultats suivants :

1. Pour le PP-700

Partie C : Résultats et discussions

- ✓ La concentration initiale, le pH initial et la température affectent la capacité d'adsorption du colorant CV par le PP-700. Le modèle d'Avrami et le modèle de Redlich-Paterson ont été choisis comme les meilleurs modèles approuvés pour les données de la cinétique et d'isotherme d'adsorption du CV par PP-700.
2. Pour les trois PP-biochars (PP-500, PP-600 et PP-800)
 - ✓ L'efficacité d'adsorption du PP-Biochar vers le colorant MB était dans l'ordre suivant $PP-600 > PP-800 > PP-500$. Les modèles cinétiques PPO, PSO et Avrami ainsi que le modèle d'isotherme de Redlich-Paterson ont été choisis comme les meilleurs modèles approuvés pour l'adsorption du MB par PP-biochars.
 3. Pour le système binaire
 - ✓ La cinétique d'adsorption du mélange (CV et MB) par le PP-700 a montré une meilleure capacité d'adsorption dans le système binaire par rapport aux autres mélanges. Par conséquent, le MB réagit beaucoup mieux que le CV dans le processus d'adsorption du système binaire.
 - ✓ Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange (CV/MB) par le PP-700 indiquent que, les modèles PPO, PSO ont été choisis comme les meilleurs modèles approuvés.

En troisième lieu, l'optimisation des tests d'adsorption du colorant MB par le biochar modifié MB-600 montre que :

- ✓ Le plan d'expérience de la méthode de Taguchi donne une bonne optimisation des résultats expérimentaux d'adsorption du MB sur le MB-600 avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 97.1\%$.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette thèse est une étude scientifique menée dans le cadre de la recherche sur le traitement de l'eau, au Laboratoire de Recherches Hydrauliques Souterraines et de Surface (LARHYSS), de l'Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie. Cette recherche repose sur la synthèse de différents charbons à partir de la biomasse des pétioles de palmiers dattiers, abondants dans la willaya de Biskra et Ouled Djellal, et leur objectif est de préserver à la fois l'eau et l'environnement. Cette étude relie la valorisation des déchets agricoles au traitement des colorants synthétiques présents dans les eaux textiles industrielles.

La valorisation de ces biomatériaux s'appuie sur deux types d'adsorbants préparés par des méthodes différentes. Premièrement, la biomasse de pétioles des palmiers dattiers a été pyrolysée en une seule étape à différentes températures de pyrolyse allant de 500 à 800°C pour produire des biochars nommées comme suit : PP-500, PP-600, PP-700 et PP-800. Deuxièmement, la biomasse a subi deux étapes de préparation, à savoir une carbonisation à une température de 600°C. Ensuite, le biochar préparé a été modifié pour obtenir un biochar magnétique appelé MB-600.

Les différents adsorbants préparés ont été soumis à différentes analyses telles que le MEB-EDS, DRX, IRTF, ATG-DTG, la méthode de BET et XPS afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques pour garantir une capacité d'élimination élevée des différents colorants traités.

Les obtenus ont montré que les rendements de pyrolyse ont été diminués de 23.7% à une température de pyrolyse de 500°C à 12.7% pour 800°C, car la température élevée provoque une décomposition totale de la matière organique.

Les deux échantillons PP-700 et le PP-800 étaient des biochars dotés d'excellentes propriétés texturales en raison de leurs surfaces spécifiques élevées de 640 m²/g et 767.44 m²/g, respectivement et des volumes totaux des pores de 0.40 cm³/g et 0.53 cm³/g. De plus, les spectres des PP-biochars étaient composés de 05 groupes fonctionnels majeurs. L'analyse XPS indique également que les groupes fonctionnels étaient riches en oxygène sur les surfaces externes de PP-biochars analysés. Ensuite,

l'ATG-DTG confirme les différentes interactions générées sur la surface du biochar PP qui indiquent un processus endothermique ($\Delta H > 0$). Avec des pH_{pcn} variant entre 8.27 et 5.80 de PP-500 à PP-800, cette diminution est liée à la perte des groupes fonctionnels aux températures les plus élevées.

Concernant les biochars magnétiques MB-600 (MBSO₄ et MBCl₂), 06 groupes fonctionnels majeurs ont été identifiés selon l'analyse IRTF pour chaque MB-600 préparé, qui contient deux groupes fonctionnels riches en fer (COO-Fe et Fe-O), prouvant la présence de la magnétite dans les MB-600 préparés. Mais l'analyse de MEB indique que le MBSO₄ est chargé de pores bien développés, lisses et uniformes à sa surface par rapport aux pores à la surface de MBCl₂. Cela indique une magnétite élevée pour le MBSO₄. Une fois de plus, les spectres DRX obtenus confirment la présence d'une magnétite dans les biochars modifiés MB-600 préparés.

L'adsorption du colorant CV par le biochar PP-700 a une grande efficacité d'élimination grâce aux excellentes propriétés du PP-700. La capacité maximale d'adsorption a atteint 122.85 mg/g, pour une concentration initiale de 120 mg/L, pendant un temps de contact qui ne dépasse pas les 25 minutes. La cinétique d'adsorption du CV par le PP-700 était meilleure avec le modèle d'Avrami. De plus, l'isotherme d'adsorption du CV par le PP-700 était maximale, avec une valeur expérimentale de 182.02 mg/g et une valeur de 209 mg/g selon le modèle de Langmuir, pour une concentration initiale de 300 mg/L. l'isotherme d'adsorption a un excellent ajustement avec le modèle de Redlich-Peterson. Le colorant CV est bien adsorbé lorsque la solution aqueuse est basique et que la surface du PP-700 devient négative, ce qui signifie qu'au-dessus de pH_{pcn} (6,55) du PP-700, l'adsorption est maximale. Aussi, la température est un paramètre qui améliore la porosité et le volume total des pores du PP-700. Cela affecte la capacité d'adsorption, qui atteint son maximum à 40°C avec 226 mg/g. Selon les paramètres thermodynamiques, le processus d'adsorption du CV par le PP-700 était spontané et exergonique ($\Delta G^\circ < 0$), de nature endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et les mouvements des molécules du CV étaient aléatoires à l'interface de la solution aqueuse pendant le processus d'adsorption ($\Delta S^\circ > 0$). Cependant, la force ionique a une influence négative sur le processus d'adsorption du CV par le PP-700 en réduisant la charge négative des sites actifs, ce qui réduit la capacité d'adsorption maximale.

Le biochar PP-700 a été régénéré et réutilisé pendant 4 cycles pour éliminer le colorant CV, ce qui a contribué à réduire le coût du processus d'adsorption. Ses excellentes propriétés montrent également l'importance de l'utiliser comme un précurseur excellent, efficace et régénérable présentant des avantages économiques et environnementaux pour l'élimination des colorants textiles.

L'adsorption du colorant MB sur les 03 biochars préparés s'est déroulée dans l'ordre suivant : PP-800 avec une capacité d'élimination maximale de 18 mg/g, puis le PP-600 avec une capacité de 16.26 mg/g et le PP-500 avec une capacité de 15.84 mg/g, pour une concentration initiale de 20mg/L dans les 10 premières minutes. Le modèle d'Avrami permet un meilleur ajustement dans les 03 cinétiques étudiées. En outre, à l'isotherme d'adsorption du MB sur les 03 biochars, le PP-600 a montré la capacité d'adsorption maximale la plus élevée de 103.9 mg/g comme valeur expérimentale et de 118.67 mg/g selon le modèle de Langmuir, pour une concentration initiale de 300 mg/L. Cela confirme la forte affinité entre les molécules du MB et le PP-600 pendant le processus d'adsorption. Par conséquent, le biochar PP-600 est le plus approprié pour éliminer le colorant MB. Le modèle de Redlich- Peterson est le meilleur modèle d'ajustement pour les 03 isothermes d'adsorption.

Le système binaire a été appliqué à 03 mélanges de colorants : (CV/MB), (CV/VB) et (CV/MO) par le PP-700. Le mélange (CV/MB) était le plus compétitif pour le PP-700 qui donne une capacité d'adsorption maximale de 19.67 mg/g pour le CV et 27.47 mg/g pour le MB pendant les 10 premières minutes, à une concentration initiale de 30 mg/L. Le colorant MB présente une capacité plus élevée que le colorant CV dans le mélange traité car il est le plus léger et attire les groupes fonctionnels plus rapidement. Cependant, Les paramètres des modèles PPO et PSO étaient égaux, ce qui signifie que les deux modèles correspondaient le mieux aux résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du mélange (CV/MB) par PP-700.

Les tests d'adsorption du colorant MB par le biochar modifié MB-600 ont été optimisés par le plan d'expérience de différents Taguchi, ce qui a été mise en œuvre par le logiciel Minitab17 avec un coefficient de corrélation de 97.1%. Ensuite, le diagramme des effets principaux indique que l'adsorption du MB par le MB-600 favorise le milieu basique pour une capacité d'adsorption plus élevée, les deux

conditions suivantes doivent être remplies pour une adsorption efficace : la dose de MB-600 doit être maximale avec une concentration minimale.

Parmi les perspectives tirées de notre étude figurent les suivants:

- Il a été démontré que la biomasse des pétioles de palmier dattier est un matériau très efficace, car de nombreux adsorbants ont été préparés à partir de ce matériau avec d'excellentes propriétés. Qui mérite d'être produit à grande échelle industrielle dans le double objectif de préserver l'environnement des déchets agricoles et en même temps d'éliminer la pollution des eaux.
- Il est important d'approfondir l'aspect d'optimisation, afin de réduire les tests expérimentaux d'adsorption et d'étudier un grand nombre de facteurs et leurs interactions. Cela permet une meilleure présentation des résultats obtenus qui ont liés aux problèmes complexes posés.

Références

1. MORLAY C, LAIDIN I, CHESNEAU M, JOLY J-P (2006) “Charbons Actifs et Traitement des Eaux.” *Actual Chim* 95–99
2. WU H, DONG Z, SUN J, DING K (2023) “Boosting the Adsorption Capacity of Activated Carbon Prepared from *Amygdalus Communis* Shells using Physicochemical Co-activation Method.” *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04093-0>
3. QIU Y, ZHANG Q, LI M, et al (2019) “Adsorption of Cd(II) From Aqueous Solutions by Modified Biochars: Comparison of Modification Methods.” *Water Air Soil Pollut* 84:230. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4135-8>
4. SAMSUDIN M-H, HASSAN M-A, IDRIS J, et al (2019) “A One-Step Self-Sustained Low Temperature Carbonization of Coconut Shell Biomass Produced a High Specific Surface Area Biochar-Derived Nano-Adsorbent.” *Waste Manag Res* 37:551–555. <https://doi.org/10.1177/0734242X18823953>
5. ARUNA JANANI V, GOKUL D, DHIVYA N, et al (2023) “Optimization Studies on Methyl Orange (MO) Dye Adsorption using Activated Carbon Nanoadsorbent of *Ocimum basilicum* Linn Leaves.” *J Nanomater* 2023:.. <https://doi.org/10.1155/2023/7969512>
6. CZERI L, TOPUZ F, ABDULHAMID M-A, et al (2021) “Electrospun Adsorptive Nanofibrous Membranes from Ion Exchange Polymers to Snare Textile Dyes from Wastewater.” *Adv Mater Technol* 6:1–9. <https://doi.org/10.1002/admt.202000955>
7. BEN MANSOUR H, BOUGHZALA O, DRIDI D, et al (2011) “Textiles Dyes as a Source of Wastewater Contamination: Screening of the Toxicity and Treatment Methods.” *Rev des Sci l’Eau* 24:209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>
8. TSADE KARA H, ANSHEBO ST, SABIR FK, ADAM WORKINEH G (2021) “Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater Using Periodiated Modified Nanocellulose.” *Int J Chem Eng* 2021:.. <https://doi.org/10.1155/2021/9965452>
9. KESKIN B, ERSAHIN M-E, OZGUN H, KOYUNCU I (2021) “Pilot and Full-Scale Applications of Membrane Processes for

- Textile Wastewater Treatment: A Critical Review.” *J Water Process Eng* 42:102172. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102172>
10. TONY MA (2020) “Zeolite-Based Adsorbent from Alum Sludge Residue for Textile Wastewater Treatment.” *Int J Environ Sci Technol* 17:2485–2498. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02646-8>
 11. FITO J, ABRHAM S, ANGASSA K (2020) “Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of *Parthenium hysterophorus*.” *Int J Environ Res* 14:501–511. <https://doi.org/10.1007/s41742-020-00273-2>
 12. LI H, LIU L, CUI J, et al (2020) “High-Efficiency Adsorption and Regeneration of Methylene Blue and Aniline onto Activated Carbon from Waste Edible Fungus Residue and its Possible Mechanism.” *RSC Adv* 10:14262–14273. <https://doi.org/10.1039/d0ra01245a>
 13. ABSI R (2013) “Analyse de la Diversité Variétale du Palmier Dattier (*Phoenix dactylifera* L.): Cas des Ziban (Région de Sidi Okba).” Université MOHAMED KHIDER, Biskra, Algérie
 14. MEDJDOUB Fatma (2018) “Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels.” Université de MHAMED BOUGARA, Boumerdes, Algérie
 15. “Le Palmier Dattier (*Phoenix Dactylifera*) en Algérie” Institut Technique de Développement de L'Agronomie Saharienne (ITDAS Biskra), Algérie
 16. Rapport des Statistiques annuelles des Palmiers dattiers 2020, ITDAS. Biskra, Algérie
 17. NOUI N, DOUFFI M, GHOMRANI N (2022) “Exports Excluding Hydrocarbons from Dates Sector as a Diversification Strategy, « Case of the Company SED OASIS of Biskra ».” *Rev des Sci Econ Gest Sci Commer* 15:333–347
 18. <https://www.jeuneafrique.com/1043343/societe/algerie-le-blues-des-producteurs-de-datte/>
 19. GUETTAF-TEMAM T “Modélisation du Comportement Mécanique des Constituants du Palmier Dattier.” Université de MOHAMED KHIDER Biskra, Algérie
 20. ALMI K (2018) “Développement et Caractérisation de Matériaux à Base du Bois de Palmier Dattier Adaptés aux Applications de

- Développement Durable en Algérie.” Université de MOHAMED KHIDER, Biskra, Algérie
21. “La Culture des Palmiers Dattiers dans les Oasis” ITDAS Biskra
 22. BOUCHEMAL N (2006) “Préparation de Charbons Actifs à partir de Noyeux de Dattes Caractérisation et Application à l’Adsorption en Milieu Aqueux de deux Colorants.” Université de des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE, Alger, Algérie
 23. https://www.memoireonline.com/06/09/2141/m_Synthese-de-litterature-sur-lutilisation-de-biosorbants-pour-lepuration-des-effluents-liquides-cha0.html
 24. PEKUAKAMIULNUATSH T “BioChar Boréalis”
 25. Sébastien L (2005) Biochar. Biopterre (Innovateur de nature) 1–12
 26. FRIEDMAN S, TREADWELL D, WILKIE A (2012) “An Introduction to Biochar and Its Application to Soils.” Univ FLORIDA 1–8
 27. LU J (2005) “Etude Comparative Sur Les Charbons Actifs”
 28. ETTLILI N (2008) “Procédé d’Adsorption avec Régénération Electrothermique pour la Capture du Dioxyde de Carbone en Post-Combustion.” Ecole Nationale Supérieure des Industries chimique de LORRAINE, France
 29. CREANGĂ CM (2007) “Procédé AD-OX d’Elimination de Polluants Organiques non Biodégradables (par Adsorption puis Oxydation Catalytique).” Institut National Polytechnique de TOULOUSE, France
 30. BARKA N (2004) “Etude Comparative des Propriétés d’Adsorption de Quelques Micropolluants sur les Phosphates Naturels et le Charbon Actif.” Université IBN ZOHR, Agadir, Algérie
 31. Abdelkarim S (2010) “Synthèse d’un Charbon Actif à Base de Grignons d’Abricot pour la Dépollution des Eaux Usées.” Université des Sciences et de la Technologie d’Oran “MOHAMED BOUDIAF”, Algérie
 32. BENAMRAOUI F (2014) “Elimination des Colorants Cationiques par des Charbons Actifs Synthétisés à partir des Résidus de l’Agriculture.” Université de FERHAT ABBAS, Sétif-1, Algérie
 33. DJIDEL T (2011) “Etude de la Préparation d’un Charbon Actif à

- partir des Grains d'Olive et Application sur des Rejets Industriels." Université des Sciences et de la Technologie MOHAMED-BOUDIAF d'Oran, Algérie
34. NIZAM NUM, HANAFIAH MM, MAHMOUDI E, MOHAMMAD AW (2023) "Synthesis of Highly Fluorescent Carbon Quantum Dots from Rubber Seed Shells for the Adsorption and Photocatalytic Degradation of Dyes." Nature Publishing Group UK
 35. WONG S, YAC'COB NAN, NGADI N, et al (2018) "From Pollutant to Solution of Wastewater Pollution: Synthesis of Activated Carbon from Textile Sludge for Dye Adsorption." Chinese J Chem Eng 26:870–878. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>
 36. FONSECA ALVES AC, PACHECO ANTERO RV, DE OLIVEIRA SB, et al (2019) "Activated Carbon Produced from Waste Coffee Grounds for an Effective Removal of Bisphenol-A in Aqueous Medium." Environ Sci Pollut Res
 37. BARANI D (2011) "Préparation d'un Charbon Actif à partir d'un Routier Issu du Raffinage du Pétrole par Activation Acide." Université de LARBI BEN M'HIDI, Oum El-Bouaghi, Algérie
 38. DE OLIVEIRA TF (2011) "Étude d'un Procédé de Dépollution Basé sur le Couplage Ozone/Charbon Actif pour l'Élimination des Phtalates en Phase Aqueuse." Université d'ORLEANS, France
 39. MOUMENINE S (2011) "Élimination de Polluants des Eaux d'Usines par Adsorption sur Charbon de Chêne en Combinaison avec un Désinfectant." Université D'ABOU BEKR BELKAID, Tlemcen, Algérie
 40. GUEDIDI BEN SLAMA H (2015) "Préparation et Modification de Carbones Activés pour l'Adsorption de Polluants Organiques Emergents : Molécules Pharmaceutiques et Liquides Ioniques." Université de GRENOBLE, France
 41. FERNANDEZ IBANEZ E (2002) "Etude de La Carbonisation Et L'Activation de Précurseurs Végétaux Durs et Mous.". Université de NEUCHATEL, Suisse
 42. VAGNER C (2018) "Caractérisation de Surface d'Adsorbants Carbonés et Etude des Equilibres et Cinétiques d'Adsorption en Phase Gazeuse." Université de METZ, France

43. BOUZIANE N (2007) "Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par Voie Photochimique et par Adsorption Sur la Bentonite et le Charbon Actif en Poudre." Université de Mentouri, Constantine, Algérie
44. Naziha L (2013) "Elaboration, Caractérisation de Charbons Actifs Fonctionnalisés et Etude de leurs Propriétés en Adsorption de Composés Organiques." de M'sila, Algérie
45. Imen B (2018) "Essais de Dépollution des Eaux Contaminées par un Composé Organique par l'Utilisation de Nouveaux Biosorbants." De 20 AOUT 1955 Skikda, Algérie
46. HADOUN H (2010) "Préparation et Caractérisation d'un Charbon Actif à partir de Tiges de Dattes : Application au Traitement d'un Effluent Contaminé par le Cadmium." Université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE, Alger, Algérie
47. SEDIRA N (2013) "Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds sur un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes." Université de MOHAMED CHERIF MASSAADIA, Souk-Ahras, Algérie
48. HADDAD K (2018) "Etude de la Pyrolyse de Matériaux Biosourcés Chimiquement Modifiés : Caractérisation des Biochars et Application Agronomique." Université de HAUTE-ALSACE, France et l'Institut National Agronomique de TUNISIE
49. ALTENOR S (2008) "Etudes Physico-Chimiques d'Algues et de Charbons Actifs Issus de Déchets Lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur Application pour le Traitement des Eaux." Université des ANTILLES et de la GUYANE, Guadeloupe
50. BENHAMED I (2015) "Amélioration par Ajout d'un Métal de Transition de la Régénération in Situ d'un Charbon Actif par Oxydation Catalytique." Université de TOULOUSE, France
51. KHELIFI O (2018) "Etude de l'Adsorption du Nickel et du Cuivre sur un Charbon Actif Préparé à partir des Boues de Station d'Épuration." Université de 8 Mai 1945, Guelma, Algérie
52. JOSEPH O (2020) "Etude du Potentiel d'Utilisation de Résidus Agricoles Haïtiens pour le Traitement par Biosorption d'Effluents Pollués." Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France
53. TADRENT S (2013) "Réduction Sélective de Composés Organiques en Conditions Subcritiques." Ecole Doctorale de Génie des Procédés et l'Université de Technologie Compiègne, France

54. RAMALINGAM SG (2012) “Adsorption of Volatile Organic Compounds and Regeneration of Activated Carbons - Development of a Simulation Tool.” Université de NANTES ANGERS LE MANS, Nantes, France
55. ZANELLA O, TESSARO IC, FERIS LA (2014) “Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon.” Chem Eng Technol 1447–1459. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>
56. KROU NJ (2010) “Etude Expérimentale et Modélisation d’un Procédé Séquentiel AD-OX d’Elimination de Polluants Organiques.” Université de Toulouse, France
57. MIGUET M (2015) “Adsorption de COV issus d’Eaux Souterraines et Régénération des Charbons Actifs par Voie Solaire.” Université de PERPIGNAN VIA DOMITIA, France
58. DOMERGUE L (2019) “Étude de la Régénération d’Adsorbants par Oxydation Indirecte.” Université de BRETAGNE LOIRE, Rennes, France
59. Meriem Z (2010) “Utilisation d’un Nouveau Sorbant à Faible Coût, les Pommes de Cèdre, pour l’Enlèvement d’un Colorant Cationique à partir de Solutions Aqueuses.” Université de BADJI MOKHTAR, Annaba, Algérie
60. CHAWKI Djelloul (2014) “Experimentation , Modelisation et Optimisation de L’Adsorption des Effluents Textiles.” Université de MOHAMED KHIDER, Biskra, Algérie
61. GUECHI El-Khamssa (2013) “Enlèvement de Colorants à partir de Solutions Aqueuses par des Matériaux Sorbants non Conventionnels et à Faible Coût.” Université de BADJI MOKHTAR, Annaba, Algérie
62. BENCHEKOR H (2021) “Contribution à l’Epuración des Eaux par des Matériaux à Base de Chitine.” Université d’ABDELHAMID IBN BADIS, Mostaganem, Algérie
63. GHERBI N (2008) “Etude Expérimentale et Identification du Processus de Rétention des Cations Métalliques par des Matériaux Naturels.” Université de MENTORI, Constantine, Algérie
64. LAMRI Naidja (2010) “Elimination du Colorant Orange II en Solution Aqueuse, Par Voie Photocchimique et Par Adsorption.” de MENTOURI, Constantine, Algérie

65. LAUTRETTE S (2004) "Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme Catalyseurs de O- et N-Glycosylation Application à la Synthèse d'Analogues de Saponines et de Nucléosides." Université de LIMOGES, France
66. Hafida B (2008) "Etude Comparative de l'Adsorption des Ions Plomb sur Différents Adsorbants." Université de 20AOUT 1955, Skikda, Algérie
67. Hammami S (2012) "Étude de Dégradation des Colorants de Textile par les Procédés d'Oxydation Avancée . Application à la Dépollution des Rejets Industriels." Université PARIS-EST, France et l'Université de TUNIS, EL MAMAR, Tunisie
68. ERRAIS E (2011) "Réactivité de Surface d'Argiles Naturelles Etude de l'Adsorption de Colorants Anioniques." Université de STRASBOURG, France
69. BOUNIMBA N (2009) "Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photocatalytique de Polluants Organiques en Solution Aqueuse." Université de MENTOURI, Constantine, Algérie
70. BENKHAYA S, M'RABET S, EL HARFI A (2020) "A review on Classifications , Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes." *Inorg Chem Commun* 115:107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
71. BEN MANSOUR H, BOUGHZALA O, BARILLIER D, CHEKIR-GHEDIRA, Leila et MOSRATI R (2011) "Les colorants Textiles Sources de Contamination de l' Eau : CRIBLAGE de la Toxicité et des Méthodes de Traitement". *Rev des Sci l'Eau* 24:209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>
72. BAFANA A, DEVI SS, CHAKRABATRI T (2011) "Azo dyes : Past , Present and the Future." *Environ Rev* 19:350–370. <https://doi.org/10.1139/A11-018>
73. GREGORY P (1990) "Classification of Dyes by Chemical Structure." *Chem Appl Dye* 17–47. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7715-3_2
74. LI H-H, WANG Y-T, WANG Y, et al (2019) "Bacterial Degradation of Anthraquinone Dyes." *J Zhejiang Univ Sci B* 20:528–540. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1900165>
75. ANDLEEB S, ATIQ N, ROBSON GD, AHMED S (2012) "An

- Investigation of Anthraquinone Dye Biodegradation by Immobilized *Aspergillus Flavus* in Fluidized Bed Bioreactor.” *Environ Sci Pollut Res* 19:1728–1737. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0687-x>
76. NOVOTNY Č, DIAS N, KAPANEN A, et al (2006) “Comparative Use of Bacterial, Algal and Protozoan Tests to Study Toxicity of Azo-and Anthraquinone Dyes.” *Chemosphere* 63:1436–1442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.002>
 77. FEDDAL I (2016) “Contribution a l’Elimination d’un Polluant Organique, en Milieu Hydrique : Bleu de Méthylène (BM), sur des Matériaux Argileux Modifiés.” Université de DJILLALI LIABES, Sidi Bel Abbès, Algérie
 78. THETFORD D “Triphenylmethane and Related Dyes”
 79. AZMI W, SANI RK, BANERJEE UC (1998) “Biodegradation of Triphenylmethane Dyes.” *Enzyme Microb Technol* 22:185–191. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(97\)00159-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(97)00159-2)
 80. CHERIAA J, KHAIREDDINE M, ROUABHIA M, BAKHROUF A (2012) “Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium.” *Sci World J* 2012:9. <https://doi.org/10.1100/2012/512454>
 81. AYED L, CHAIEB K, CHEREF A, BAKHROUF A (2010) “Biodegradation and Decolorization of Triphenylmethane Dyes by *Staphylococcus Epidermidis*.” *Desalination* 260:137–146. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.052>
 82. CHAUDHARY B (2020) “Chemistry of Synthetic Dyes: a Review.” *J Interdiscip Cycle Res* 12:390–396
 83. VANKAR PS (2000) “Chemistry of Natural Dyes.” *Resonance* 5:73–80. <https://doi.org/10.1007/bf02836844>
 84. BENTA HAR Y (2016) “Caractérisation Physico-Chimique des Argiles Marocaines : Application à l’Adsorption de l’Arsenic et des Colorants Cationiques en Solution Aqueuse.” Université de NICE-SOPHIA ANTIPOLIS, France
 85. KARAPANAGIOTIS I, DE VILLEMEREUIL V, MAGIATIS P, et al (2006) “Identification of the Coloring Constituents of Four Natural Indigoid Dyes.” *J Liq Chromatogr Relat Technol* 29:1491–1502. <https://doi.org/10.1080/10826070600674935>

86. BOUNAIDJA N (2018) “Enlèvement d’un Colorant Cationique à partir de Solutions Aqueuses par un Matériau Sorbant non Conventionnel et à Faible Coût.” Université de BADJI MOKHTAR, Annaba, Algérie
87. Ahmet GÜrses, Metin Açikyildiz, kÜbra GÜnes MSGü (2016) “Dyes and Pigments”
88. ABAD A “SYNTHETIC DYES”
89. Lewis DM (2014) “Developments in the Chemistry of Reactive Dyes and their Application Processes.” *Color Technol* 382–412. <https://doi.org/10.1111/cote.12114>
90. BILGI S, DEMIR C (2005) "Identification of Photooxidation Degradation Products of C . I . Reactive Orange 16 Dye by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Dye Pigment* 66:69–76. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.08.007>
91. AGUEDACH A, BROSILLON S, MORVAN J, LHADI EK (2005) “Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water Over a Newly Deposited Titanium Dioxide.” *Appl Catal* 57:55–62. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.009>
92. Sekar N (2011) “Direct dyes.” Woodhead Publishing Limited
93. BAE J-S, FREEMAN HS (2007) “Aquatic Toxicity Evaluation of New Direct Dyes to the Daphnia Magna.” *Dye Pigment* 73:81–85. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.015>
94. Moussa A (2015) “Valorisation du Noyau d’Abricot dans la Dépollution des Eaux.” Université de M’HAMED BOUGARA-Boumerdes, Algérie
95. Li Y, Shi J-Q, Qu R-J, et al (2012) “Toxicity assessment on three direct dyes (D-BLL , D-GLN , D-3RNL) using oxidative stress bioassay and quantum parameter calculation.” *Ecotoxicol Environ Saf* 86:132–140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.09.023>
96. KAUSHIK CP, TUTEJA R, KAUSHIK N, SHARMA JK (2009) “Minimization of Organic Chemical Load in Direct Dyes Effluent using Low Cost Adsorbents.” *Chem Eng J* 155:234–240. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.042>
97. Gulrajani ML (2011) “Disperse dyes.” Woodhead Publishing Limited

98. CARPET T “Color, Dyes, Dyeing, and Printing.”
<https://doi.org/10.1016/B978-1-884207-99-0.50016-6>
99. SOLOVCHENKO A, YAHIA EM, CHEN C (2019) “Pigments.” Elsevier Inc.
100. CHAVAN RB (2011) “Environmentally friendly dyes.” Woodhead Publishing Limited
101. DONG Y, CHEN J, LI C, ZHU H (2007) “Decoloration of Three Azo Dyes in Water by Photocatalysis of Fe (III) oxalate complexes / H₂O₂ in the Presence of Inorganic Salts.” *Dye Pigment* 73:261–268. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.12.007>
102. (2006) *Journal Officiel de le République Algérienne* N°26. 5:1–6
103. GUIVARCH, Élodie et OTURAN MA (2004) "Le problème de la Contamination des Eaux par les Colorants Synthétiques : Comment les Détruire ?
104. HARRLEKAS F (2008) “Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico- Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l’Industrie de Textile.” Université de CADI AYYAD, Marrakech, Maroc et l’Institut National Polytechnique de Lorraine
105. PAGGA, U. and BROWN D (1986) “The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests.” *Chemosphere* 479–491
106. BARKA N (2008) “L’Elimination des Colorants de Synthèse par Adsorption sur un Phosphate Naturel et par Dégradation Photocatalytique sur TiO₂ Supporté.” Université de Agadir, Maroc
107. SAWADAGO Boukary (2018) “Traitement des Eaux Usées Industrielles par des Procédés Membranaires sous Climat Sahélien : Cas des Eaux Usées de Brasserie au Burkina Faso.” Université de MONTPELLIER, France
108. NOUREDDINE N (2017) “Contribution à la Réduction du Cr(VI) par Voie Biologique. Effet de L’Azote et du Carbone.” des Sciences et Université de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, Algérie
109. ASSAAD E (2006) “Étude du Processus de Coagulation-Floculation du Système Montmorillonite-Chitosane dans l’Elimination de Métaux de Transition.” Université du QUEBEC, Montréal, Canada

110. HAMOUCHE Aksas (2013) “Etude Cinétique et Thermodynamique de l’Adsorption des Métaux Lourds par l’Utilisation des Adsorbants Naturels.” Université de M’HAMED BOUGARA, Boumerdes, Algérie
111. BERLAND, Jean-Marc et JUERY C (2002) "Les Procédés Membranaires pour le Traitement de l’Eau
112. LANDRY CARTER M (2017) “Le Traitement D’Eaux de Détoxification de Bois Traité par Procédés D’Oxydation Simple et Avancée.” Université de SHERBROOKE (QUEBEC), Canada
113. ZAVISKA F, DROGUI P, MERCIER G, BLAIS J (2009) “Procédés d’Oxydation Avancée Dans le Traitement des Eaux et des Effluents Industriels: Application à la Dégradation des Polluants Réfractaires.” Rev des Sci l’Eau 22:535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>
114. LESAGE O (2014) "Développement d ’un Procédé d 'Oxydation Avancée pour le Traitement d’Effluents Aqueux Contaminés par des Polluants Réfractaires: Etude d’un Procédé de Décharge Plasma à Pression Atmosphérique Couplé à un Catalyseur Supporté". Université de PIERRE ET MARIE CURIE ET LAVAL, Paris, Algérie
115. ABOUZLAM M (2014) “Optimisation d’un Procédé de Traitement des Eaux par Ozonation Catalytique.” Université de POITIERS, France
116. GUMUCHIAN D (2014) “Développement et étude d’un procédé d’oxydation avancée de traitement de l’eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse.” Université de PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France
117. TRABELSI S (2012) "Etudes de Traitement des Lixiviats des Déchets Urbains par les Procédés d’Oxydation Avancée Photochimiques et Electrochimiques : Application aux Lixiviats de la Décharge Tunisienne ” Jebel Chakir ”". Université de Paris -Est et Institut National des Sciences Est et Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, France
118. Qin J, Qiu F, Rong X, et al (2015) “Adsorption Behavior of Crystal Violet from Aqueous Solutions with Chitosan – Graphite Oxide Modified Polyurethane as an Adsorbent.” Appl Polym Sci 41828:1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41828>

119. POURJAVADI A, NAZARI M, HOSSEINI SH (2015) “Synthesis of Magnetic Graphene Oxide-Containing Nanocomposite Hydrogels for Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution.” *RSC Adv* 5:32263–32271. <https://doi.org/10.1039/C4RA17103A>
120. AICHOOR A (2019) “Synthèse et Propriétés de Bioadsorbants Encapsulés dans l’Alginate: Application à l’Élimination des Colorants du Milieu Aqueux.” Université de FERHAT ABBAS, Sétif1, Algérie
121. LIM LBL, PRIYANTHA N, ZEHRA T, et al (2015) “Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Chemically Treated *Artocarpus Odoratissimus* Skin: Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetics Studies.” *Desalin Water Treat* 1–15. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033474>
122. HADJ-OTMANE C, OUAKOOUAK A, YUCEF L, TRAN H-N (2020) “One-Stage Preparation of Palm Petiole-Derived Biochar: Characterization and Application for Adsorption of Crystal Violet Dye in Water.” *Environ Technol Innov* 19:100872. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100872>
123. FIL B-A, ÖZMETIN C, KORKMAZ M (2012) “Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite.” *Bull Korean Chem Soc* 33:3184–3190
124. KHAN I, SAEED K, ZEKKER I, et al (2022) “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation.” *Water*
125. JABAR J-M, ODUSOTE Y-A, AYINDE Y-T, YILMAZ M (2022) “African Almond (*Terminalia catappa* L) Leaves Biochar Prepared Through Pyrolysis Using H₃PO₄ as Chemical Activator for Sequestration of Methylene Blue Dye.” *Results Eng* 14:100385. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100385>
126. YU L, BI J, SONG Y, WANG M (2022) “Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics of Methyl Orange Adsorption onto Magnetic Resin of Chitosan Microspheres”
127. WAGHCHAURE RH, ADOLE VA, JAGDALE BS (2022) “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange and Eriochrome Black T Dyes by Modified ZnO Nanocatalysts: A Concise Review.” *Inorg Chem Commun* 143:109764. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>

128. KAUR A (2020) “Investigation of Azo-Bond Cleavage in Methyl Orange and Direct Yellow 12 using Soybean Peroxidase.” Université de WINDSOR, Ontario, Canada
129. ABOUA K-N, SORO, Donafologo-Baba DIARRA M, DIBI K, N’GUETTIA, Kassonou-Roland et TRAORE K-S (2018) “Étude de l’Adsorption du Colorant Orange de Méthyle sur Charbons Actifs en Milieu Aqueux: Influence de la Concentration de l’Agent Chimique d’Activation.” *Afrique Sci* 14:
130. REHMAN R, ABBAS S-A, SALMAN M, MAHMUD T (2011) “Comparative Study of Brilliant Green Dye Adsorption from Water by Radish Peels , Jamun Stem and Coal . Comparative Study of Brilliant Green Dye Adsorption.” *EJEAFChe*
131. SHILPI A, KUMAR GUPTA V, GHASEMI M, AZIMI-AMIN J (2017) “Peganum Harmala -L Seeds Adsorbent for the Rapid Removal of Noxious Brilliant Green Dyes from Aqueous Phase.” *J Mol Liq* 231:296–305. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.097>
132. AHMAD R (2009) “Studies on Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Onto Coniferous Pinus Bark Powder (CPBP).” *J Hazard Mater* 171:767–773. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.060>
133. ZHANG Q, ZHANG T, HE T, CHEN L (2014) “Removal of Crystal Violet by Clay / PNIPAm Nanocomposite Hydrogels with Various Clay Contents.” *Appl Clay Sci* 90:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.003>
134. KARAMI A, SHOMAL R, SABOUNI R, AL-SAYAH, Mohammad. H and AIDAN A (2022) “Parametric Study of Methyl Orange Removal Using Metal – Organic Frameworks Based on Factorial Experimental Design Analysis.” *energies* 15:
135. URBAIN K-Y, OLLO K, COAST I, KOUAKOU A-R (2022) “Adsorption of Methyl Orange on Corncob Activated Carbon: Kinetic , Equilibrium , and Thermodynamic Studies Adsorption of Methyl Orange on Corncob Activated Carbon: Kinetic , Equilibrium , and Thermodynamic Studies.” <https://doi.org/10.34198/ejcs.8222.205224>
136. ELABBOUDI M, BENSALAH J, EL AMRI A, et al (2023) “Adsorption Performance and Mechanism of Anionic MO Dye by the Adsorbent Polymeric Amberlite ® IRA-410 Resin from Environment Wastewater: Equilibrium Kinetic and

- Thermodynamic Studies.” *J Mol Struct* 1277:.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134789>
137. RAGAB A, AHMAD I, BADER D (2019) “The Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution Using Nano Hydroxyapatite / Chitosan Composite as a Sorbent.” *Molecules* 24:.
<https://doi.org/10.3390/molecules24050847>
 138. MARIAH GK, PAK KS (2020) “Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology.” *Mater Today Proc* 20:488–492.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.175>
 139. KUMAR R, BARAKAT MA (2013) “Decolourization of Hazardous Brilliant Green from Aqueous Solution Using Binary Oxidized Cactus Fruit Peel.” *Chem Eng J* 226:377–383.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.063>
 140. ABBAS M (2020) “Removal of Brilliant Green (BG) by Activated Carbon Derived from Medlar Nucleus (ACMN) – Kinetic , Isotherms and Thermodynamic Aspects of Adsorption.” *Adsorpt Sci Technol* 38:.
<https://doi.org/10.1177/0263617420957829>
 141. ALIOUCHE S (2017) "Etude de l'Elimination de Deux Colorants (Cristal Violet et Jaune d'Alizarine) par des Procédés Photochimiques en Milieu Homogène (Lumière Artificielle et Solaire) et en Milieu Hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la Transformation Photocatalytique du . Université des FRERES MENTOURI, Constantine, Algérie
 142. TEGGUER Z (2007) “Contribution à l'Etude de la Régénération du Charbon Granulaire Activé par Désorption par CO₂ Supercritique.” Université d'HASSIBA BENBOUALI, Chlef, Algérie
 143. POIRIER E (2000) “Etude de l'Adsorption d'Hydrogène sur des Nanostructures de Carbone.” Université du QUEBEC à Trois-Rivières, Canada
 144. BOUGDAH N (2007) “Etude de l'Adsorption de Micropolluants Organiques sur la Bentonite.” Université du 20 AOUT 1955, Skikda, Algérie
 145. YAHIAOUI N (2012) “Etude de L'Adsorption des Composés Phenoliques des Margines d'Olive sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif.” Université de MOULOU D MAMMERI, Tizi-Ouzou, Algérie

146. DJEFFAL L (2008) "Elimination , par Adsorption sur Argile Locale , des Ions Métalliques Contenus dans les Eaux de Rejet Industriel de la Région de Annaba." Université de BADJI-MOKHTA, ANNABA, Algérie
147. Boualla N (2011) "Étude Expérimentale sur l'Élimination des Nitrates par Adsorption sur des Argiles Activées et non Activées de la Sebkhah d'Oran". 07:56–73
148. TRAN H-N, WANG Y-F, YOU S-J, CHAO H-P (2017) "Insights into the Mechanism of Cationic Dye Adsorption on Activated Charcoal: The Importance of π - π Interactions." *Process Saf Environ Prot* 107:168–180. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010>
149. INYINBOR AA, ADEKOLA FA, OLATUNJI GA (2017) "Kinetics and Isothermal Modeling of Liquid Phase Adsorption of Rhodamine B onto Urea Modified Raphia Hookeri Epicarp." *Appl Water Sci* 7:3257–3266. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0471-7>
150. KAJJUMBA GW, EMIK S, ÖNGEN A, et al (2017) "Modelling of Adsorption Kinetic Processes — Errors , Theory and Application"
151. SARKAR B (2013) "Adsorption of Single-Ring Model Naphthenic Acid from Oil Sands Tailings Pond Water Using Petroleum Coke-Derived Activated Carbon." Université de Toronto, Canada
152. GUO X, WANG J (2019) "A General Kinetic Model for Adsorption: Theoretical Analysis and Modeling." *J Mol Liq* 288:111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
153. MOUSSOUT H, AHLAFI H, AAZZA M, MAGHAT H (2018) "Critical of Linear and Nonlinear Equations of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Kinetic Models." *Karbala Int J Mod Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
154. TSENG R-L, TRAN H-N, JUANG R-S (2022) "Revisiting Temperature Effect on the Kinetics of Liquid-Phase Adsorption by the Elovich Equation: A Simple Tool for Checking Data Reliability." *J Taiwan Inst Chem Eng* 136:104403. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104403>
155. Shafeeyan MS, Daud WMAW, Shamiri A and AN (2015) "Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior." *energy and fuels*.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00653>

156. SONGOLZADEH M, SOLEIMANI M, TAKHT RAVANCHI M (2015) “Using Modified Avrami Kinetic and Two Component Isotherm Equation for Modeling of CO₂/N₂ Adsorption Over a 13X Zeolite Bed.” *J Nat Gas Sci Eng* 27:831–841. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.029>
157. OUAKOUEK A (2017) “Elimination du Cuivre, des Nitrates et des Phosphates des Eaux par Adsorption sur Différents Matériaux.” Université de MOHAMED KHIDER, Biskra, Algérie
158. FERHAT M (2012) “Co-Adsorption des Métaux Lourds Sur la Bentonite Modifiée en Présence de Flocculants Minéral et Biologique.” Université MOULOUD MAMMARI, Tizi-Ouzou, Algérie
159. LIMOUSIN G, GAUDET J-P, CHARLET L, et al (2007) “Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases , Modeling and Measurement.” *Appl Geochemistry* 22:249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
160. HINZ C (2001) “Description of Sorption Data with Isotherm Equations.” *Geoderma* 99:225–243
161. Chen X (2015) “Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data.” *Information* 6:14–22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>
162. FOO KY, HAMEED BH (2010) “Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems.” *Chem Eng J* 156:2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
163. LIMA É-C, ADEBAYO M-A, MACHADO F-M (2015) “Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption”
164. ZEGHACHE Hadjer (2019) “Etude de l’Adsorption des Colorants sur un Matériau Poreux «charbon actif».” Université de LARBI Ben M’HIDI, Oum El-Bouaghi, Algérie
165. WANG J, GUO X (2020) “Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method.” *Chemosphere* 20:127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
166. AL-GHOUTI MA, DA’ANA DA (2020) “Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models : A Review.” *J Hazard Mater* 393:122383.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

167. SARUCHI, KUMAR V (2019) “Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal of Rhodamine B Dye and Pb²⁺ ions from Aqueous Solutions by a Hybrid Ion-Exchanger.” *Arab J Chem* 12:316–329. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.11.009>
168. RENGARAJ S, YEON J-W, KIM Y, et al (2007) “Adsorption Characteristics of Cu (II) onto Ion Exchange Resins 252H and 1500H: Kinetics , Isotherms and Error analysis.” *J Hazard Mater* 143:469–477. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.064>
169. KARIM K-H (2021) “Copper adsorption Behavior in some Calcareous Soils using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich Models.” *J Soil Sci Agric Eng.* <https://doi.org/10.21608/jssae.2020.79168>
170. SUBRAMANYAM B, DAS A (2014) “Linearised and Non-Linearised Isotherm Models Optimization Analysis by Error Functions and Statistical Means.” *Environ Heal Sci Eng* 1–6
171. Sivarajasekar N, Baskar R (2013) “Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis.” *Desalin Water Treat* 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.834518>
172. Mekhamer W, Al-Tamimi S (2018) “Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels.” *Environ Sci Pollut Res*
173. Barkahoum BH (2020) “Etude Comparative de l’Adsorption de Polluants sur une Montmorillonite et sur le Kaolin.” Université de MOHAMED-SEDDIK BENYAHIA, Jijel, Algérie
174. AL MARDINI Fadi (2008) “Etude de l’Adsorption du Pesticide Bromacil sur Charbon Actif en Poudre en Milieu Aqueux Effet Compétiteur des Matières Organiques Naturelles.” Université de POITIERS, France
175. Tran HN, Lee C, Vu MT (2017) "Removal of Copper , Lead , Methylene Green 5 , and Acid Red 1 by Saccharide- Derived Spherical Biochar Prepared at Low Calcination Temperatures : Removal of Copper , Lead , Methylene Green 5 , and Acid Red 1 by Saccharide-Derived Spherical Biochar Prepar. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3582-3>
176. LOMBARDO S, THIELEMANS W (2019) “Thermodynamics of

- Adsorption on Nanocellulose Surfaces.” *Cellulose* 26:249–279. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02239-2>
177. ALARDHI SM, ALRUBAYE JM, ALBAYATI TM (2020) “Adsorption of Methyl Green Dye onto MCM-41 : Equilibrium , Kinetics and Thermodynamic Studies.” *Desalin Water Treat* 179:323–331. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25000>
 178. HADJ-OTMANE C, OUKOUAK A, TOUAHRA F, et al (2022) “Date Palm Petiole–Derived Biochar: Effect of Pyrolysis Temperature and Adsorption Properties of Hazardous Cationic Dye from Water.” *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03127-3>
 179. TRAN H-N, WANG Y-F, YOU S-J, CHAO H-P (2017) “Insights into the Mechanism of Cationic Dye Adsorption on Activated Charcoal : The Importance of $\pi - \pi$ Interactions.” *Process Saf Environ Prot* 107:168–180. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010>
 180. TRAN H-N, YOU S-J, CHAO H-P (2017) “Fast and Efficient Adsorption of Methylene Green 5 on Activated Carbon Prepared from New Chemical Activation Method.” *J Environ Manage* 188:322–336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003>
 181. REHIMI Z, AYADI H, HALLADJA S (2020) “Synthesis and Characterization of Fe₃O₄–MWCNTs Adsorbent : Application for Bromocresol Purple Dye Removal in Aqueous Medium.” *J New Technol Mater* 10:31–37. <https://doi.org/10.12816/0058148>
 182. NICOLAOU E, PHILIPPOU K, ANASTOPOULOS I, PASHALIDIS I (2019) “Copper Adsorption by Magnetized Pine-Needle Biochar.” *Processes* 7:.. <https://doi.org/10.3390/PR7120903>
 183. SILVA TCF, VERGUTZ L, PACHECO AA, et al (2020) “Characterization and Application of Magnetic Biochar for the Removal of Phosphorus from Water.” *An Acad Bras Cienc* 92:1–13. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020190440>
 184. HARIANI P-L, FAIZAL M, RIDWAN M, SETIABUDIDAYA D (2013) “Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye.” *Int J Environ Sci Dev* 336–340. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2013.v4.366>
 185. (Stuart)"Fours à moufle" BIBBY SCIENTIFIC France
 186. “Catalogue DIGITAL MUFFLE FURNACE (WiseTHERM)”

187. ZIYATH A-M-M (2012) “Removal OF Toxic Metals in a Multi Metal System Using Sorbents for Potential Application to Urban Stormwater Treatment.” Université de QUEENSLAND, Brisbane, Australie
188. <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/materiel/materiel/30>
189. Elmer P “Spectrophotomètre UV-Visible” <http://coyote-physique.e-monsite.com>
190. https://lavallab.com/fr/products/preparation-echantillon-frx/presse-xrf/#_)
191. TALIDI A (2006) “Etude de l’Elimination du Chrome et du Bleu de Méthylène en Milieux Aqueux par Adsorption sur la Pyrophyllite Traitée et Non Traitée.” Université MOHAMMED V-AGDAL, Rabat, Maroc
192. TRAN HN, LEE C-K, NGUYEN TV, CHAO H-P (2017) “Saccharide-Derived Microporous Spherical Biochar Prepared from Hydrothermal Carbonization and Different Pyrolysis Temperatures : Synthesis , Characterization , and Application in Water Treatment.” *Environ Technol* 0:1–38. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1365941>
193. KHALED A (2014) “Elaboration, Caractérisation et Etudes des Propriétés Physicochimiques d’Oxydes Mixtes Ternaires de Type Lanthanide-Métal de Transition- Oxygène LaxMyOz.” Université de Jijel, Algérie
194. FAUQUIER L (2017) “Nouvelles Approches d’Utilisation de la Spectroscopie de Photoélectrons par Rayons X (XPS) pour le Développement et le Contrôle des Technologies FDSOI Avancées.” Université de Grenoble Alpes, Grenoble, France
195. AMANO Y, MISUGI Y, MACHIDA M (2013) “Adsorptive Behavior of Phosphate onto Activated Carbons Varying Surface Physicochemical Properties.” *Sep Sci Technol* 37–41. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.669445>
196. TRAN H-N, YOU S-J, CHAO H-P (2016) “Effect of Pyrolysis Temperatures and Times on the Adsorption of Cadmium onto Orange Peel Derived Biochar.” *Waste Manag Res* 34:129–138. <https://doi.org/10.1177/0734242X15615698>
197. AGA S (2022) “Elimination des Systèmes Complexes de Polluants par un Procédé Physique en Batch.” Université de FERHAT

ABBAS, Sétif, Algérie

198. ZUBAIR M, DAUD M, McKAY G, et al (2017) “Recent Progress in Layered Double Hydroxides (LDH) -Containing Hybrids as Adsorbents for Water Remediation.” *Appl Clay Sci* 143:279–292. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.002>
199. ROUAHNA N, BARKAT D, OUAkouAK A, SRASRA E (2018) “Synthesis and Characterization of Mg-Al Layered Double Hydroxide Intercalated with D2EHPA : Application for Copper Ions Removal from Aqueous Solution.” *J Environ Chem Eng* 6:1226–1232. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.036>
200. XU S, CHEN J, PENG H, et al (2021) “Effect of Biomass Type and Pyrolysis Temperature on Nitrogen in Biochar, and the Comparison with Hydrochar.” *Fuel* 291:120128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120128>
201. REZA M-S, AFROZE S, BAKAR MSA, et al (2020) “Biochar Characterization of Invasive Pennisetum Purpureum Grass: Effect of Pyrolysis Temperature.” *Biochar* 2:239–251. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00048-0>
202. ZHAO S-X, TA N, WANG X-D (2017) “Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material.” *Energies* 10:. <https://doi.org/10.3390/en10091293>
203. ZHAO B, O’CONNOR D, ZHANG J, et al (2018) “Effect of Pyrolysis Temperature, Heating Rate, and Residence Time on Rapeseed Stem Derived Biochar.” *J Clean Prod* 174:977–987. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.013>
204. VIGLASOVA E, GALAMBOS M, DANKOVA Z, et al (2018) “Production, Characterization and Adsorption Studies of Bamboo-Based Biochar/Montmorillonite Composite for Nitrate Removal.” *Waste Manag* 79:385–394. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.005>
205. JINDO K, MIZUMOTO H, SAWADA Y, et al (2014) “Physical and Chemical Characterization of Biochars Derived from Different Agricultural Residues.” *Biogeosciences* 11:6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>
206. GRABI H, OUAkouAK A, KADouCHE S, et al (2022) “Mechanism and Adsorptive Performance of Ash Tree Seeds as a

- Novel Biosorbent for the Elimination of Methylene Blue Dye from Water Media.” *Surfaces and Interfaces* 30:101947. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101947>
207. YI Y, HUANG Z, LU B, et al (2020) “Magnetic Biochar for Environmental Remediation: A Review.” *Bioresour Technol* 298:. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122468>
 208. ZHAO W, TIAN Y, CHU X, et al (2021) “Preparation and Characteristics of a Magnetic Carbon Nanotube Adsorbent: Its Efficient Adsorption and Recoverable Performances.” *Sep Purif Technol* 257:117917. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117917>
 209. LI K, YAN J, ZHOU Y, et al (2021) “B -cyclodextrin and Magnetic Graphene Oxide Modified Porous Composite Hydrogel as a Superabsorbent for Adsorption Cationic Dyes: Adsorption Performance , Adsorption Mechanism and Hydrogel Column Process Investigates.” *J Mol Liq* 335:116291. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116291>
 210. WANG T, LI C, WANG C, WANG H (2017) “Biochar/MnAl-LDH Composites for Cu (nullnull) Removal from Aqueous Solution.” *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.034>
 211. HOSSAIN MA, GANESAN P-B, SANDARAN S-C, et al (2017) “Catalytic Microwave Pyrolysis of Oil Palm Fiber (OPF) for the Biochar Production.” *Environ Sci Pollut Res* 24:26521–26533. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0241-6>
 212. LIU J, HUANG S, CHEN K, et al (2020) “Preparation of Biochar from Food Waste Digestate: Pyrolysis Behavior and Product Properties.” *Bioresour Technol* 302:122841. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122841>
 213. GUEL-NAJAR N-A, RIOS-HURTADO J-C, MUZQUIZ-RAMOS E-M, et al (2023) “Magnetic Biochar Obtained by Chemical Coprecipitation and Pyrolysis of Corn Cob Residues: Characterization and Methylene Blue Adsorption.” *Materials (Basel)*
 214. ZHENG L, GAO Y, DU J, et al (2020) “A novel, Recyclable Magnetic Biochar Modified by Chitosan–EDTA for the Effective Removal of Pb(II) from Aqueous Solution.” 40196–40205. <https://doi.org/10.1039/d0ra07499c>

215. JIANG Y, LIU X, HUANG S, et al (2022) “Preparation of Magnetic Biochar and its Catalytic role in Degradation of Cu-EDTA by Heterogeneous Fenton Reaction.” *Water Sci Technol* 00:1–16. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.421>
216. YAN L, KONG L, QU Z, et al (2014) “Magnetic Biochar Decorated with ZnS Nanocrytals for Pb (II) Removal.” *ACS Sustain Chem Eng*
217. ANAS A-K, MUTIARA R, MUSAWWA M-M, Taftazani A (2022) “Influence of Mixing Time and Mass Ratio of Precursor on Preparation of Magnetic Biochar Derived from Cassava Peel (*Manihot utilissima*).” *J Sci Data Anal* 3:10–16. <https://doi.org/10.20885/EKSAKTA.vol3.iss1.art>
218. OGINNI O, SINGH K, OPORTO G, et al (2019) “Effect of One-Step and Two-Step H₃PO₄ Activation on Activated Carbon Characteristics.” *Bioresour Technol Reports* 8:100307. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100307>
219. LIMA DR, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, THUE PS, et al (2019) “Efficient Acetaminophen Removal from Water and Hospital Effluents Treatment by Activated Carbons Derived from Brazil nutshells.” *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 583:123966. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966>
220. DISSANAKAYE PD, YOU S, IGALAVITHANA AD, et al (2020) “Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review.” *Renew Sustain Energy Rev* 119:109582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109582>
221. AHMED MJ, OKOYE PU, HUMMADI EH, HAMEED BH (2019) “High-Performance Porous Biochar from the Pyrolysis of Natural and Renewable Seaweed (*Gelidiella Acerosa*) and its Application for the Adsorption of Methylene Blue.” *Bioresour Technol* 278:159–164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.054>
222. YADAV D, KAPUR M, KUMAR P, MONDAL M-K (2015) “Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Rice Husk and Fruit Juice Residue.” *Process Saf Environ Prot* 94:402–409. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.005>
223. GUY M, MATHIEU M, ANASTOPOULOS I., et al (2022) “Process Parameters Optimization, Characterization, and Application of KOH-Activated Norway Spruce Bark Graphitic Biochars for Efficient Azo Dye Adsorption.” *Molecules* 27:.

<https://doi.org/10.3390/molecules27020456>

224. SAYGILI H, GUZEL F (2016) “High Surface Area Mesoporous Activated Carbon from Tomato Processing Solid Waste by Zinc Chloride Activation: Process Optimization, Characterization and Dyes Adsorption.” *J Clean Prod* 113:995–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.055>
225. DOS-REIS G-S, SUBRAMANIYAM C-M, CARDENAS A-D, et al (2022) “Facile Synthesis of Sustainable Activated Biochars with Different Pore Structures as Efficient Additive-Carbon-Free Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries.” *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06054>
226. <https://www.thermofisher.com/dz/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html>
227. KYRKJEBO S, CASSIDY A, AKHTAR N, et al (2020) “Graphene and Graphene Oxide on Ir(111) are Transparent to Wetting but not to Icing.” *Carbon N Y*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.030>
228. ALLWAR A, HARTATI R, FATIMAH I (2017) “Effect of Nitric Acid Treatment on Activated Carbon Derived from Oil Palm Shell.” *AIP Conf Proc* 1823:. <https://doi.org/10.1063/1.4978202>
229. ALHUMAIMESS M-S (2020) “Sulphydryl Functionalized Activated Carbon for Pb(II) Ions Removal: Kinetics, Isotherms, and Mechanism.” *Sep Sci Technol* 55:1303–1316. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1589513>
230. SATAYEVA AR, HOWELL CA, KOROBEINYK A V., et al (2018) “Investigation of Rice Husk Derived Activated Carbon for Removal of Nitrate Contamination from Water.” *Sci Total Environ* 630:1237–1245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.329>
231. CHOWDHURY ZZ, ZIAUL KARIM M, ASHRAF MA, KHALID K (2016) “Influence of Carbonization Temperature on Physicochemical Properties of Biochar Derived from Slow Pyrolysis of Durian Wood (*Durio Zibethinus*) Sawdust.” *BioResources* 11:3356–3372. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3356-3372>
232. JABAR JM, ODUSOTE YA (2021) “Utilization of prepared activated biochar from water lily (*Nymphaea lotus*) stem for adsorption of malachite green dye from aqueous solution.” *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01399-9>

233. SUMAN S, RAI SK, YADAV AM, et al (2021) “Influence of Thermal and Morphological Behaviour on Biomass Waste Materials during Pyrolysis.” 01005:
234. SENTHAMARAI C, KUMAR PS, PRIYADHARSHINI M, et al (2014) “Adsorption Behavior of Methylene Blue Dye onto Surface Modified Strychnos Potatorum Seeds.” *Environ Prog Sustain Energy* 33:676–680. <https://doi.org/10.1002/ep>
235. VARGAS AMM, CAZETTA AL, KUNITA MH, et al (2011) “Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models.” *Chem Eng J* 168:722–730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>
236. KEERTHANAN S, RAJAPAKSHA SM, TRAKAL L, VITHANAGE M (2020) “Caffeine Removal by *Gliricidia Sepium* Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Physicochemical Properties.” Elsevier Inc.
237. HENNING LM, SIMON U, ABDULLAYEV A, et al (2022) “Effect of *Fomes Fomentarius* Cultivation Conditions on Its Adsorption Performance for Anionic and Cationic Dyes.” *ACS Omega* 7:4158–4169. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05748>
238. MARQUES BS, FRANTZ TS, SANT’ANNA CADAVAL JUNIOR TR, et al (2019) “Adsorption of a Textile Dye onto Piaçava Fibers: Kinetic, Equilibrium, Thermodynamics, and Application in Simulated Effluents.” *Environ Sci Pollut Res* 26:28584–28592. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3587-5>
239. MOSOARCA G, VANCEA C, POPA S, et al (2023) “A Novel High-Efficiency Natural Biosorbent Material Obtained from Sour Cherry (*Prunus Cerasus*) Leaf Biomass for Cationic Dyes Adsorption.” *Materials* (Basel) 16:.. <https://doi.org/10.3390/ma16124252>
240. SEWU DD, JUNG H, KIM SS, et al (2019) “Decolorization of Cationic and Anionic Dye-Laden Wastewater by Steam-Activated Biochar Produced at an Industrial-Scale from Spent Mushroom Substrate.” *Bioresour Technol* 277:77–86. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.034>
241. LUO S, QIN J, WU Y, FENG F (2022) “Tetracycline Adsorption on Magnetic Sludge Biochar: Size Effect of the Fe₃O₄ Nanoparticles.” *R Soc Open Sci* 9:..

<https://doi.org/10.1098/rsos.210805>

242. YANG X, ZHU W, SONG Y, et al (2021) “Removal of Cationic Dye BR46 by Biochar Prepared from Chrysanthemum Morifolium Ramat Straw: A Study on Adsorption Equilibrium, Kinetics and Isotherm.” *J Mol Liq* 340:116617. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116617>
243. RAWAT AP, KUMAR V, SINGH DP (2020) “A Combined Effect of Adsorption and Reduction Potential of Biochar Derived from Mentha Plant Waste on Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution.” *Sep Sci Technol* 55:907–921. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1580732>
244. CHAHM T, MARTINS BA, RODRIGUES CA (2018) “Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet on Low-Cost Adsorbent: Waste Fruits of *Rapanea Ferruginea* (Ethanol-Treated and H₂SO₄-Treated).” *Environ Earth Sci* 77:0. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7681-2>
245. CHEN W, GUO Y, MI X, et al (2020) “Enhanced Adsorptive Removal of Methylene Blue by Low-Temperature Biochar Derived from Municipal Activated Sludge.” *Desalin Water Treat* 188:257–265. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25452>
246. MOHARM AE, EL NAEEM GA, SOLIMAN HMA, et al (2022) “Fabrication and Characterization of Effective Biochar Biosorbent Derived from Agricultural Waste to Remove Cationic Dyes from Wastewater.” *Polymers (Basel)* 14:.. <https://doi.org/10.3390/polym14132587>
247. SUN P, HUI C, KHAN RA, et al (2015) “Efficient Removal of Crystal Violet using Fe₃O₄-Coated Biochar: The Role of the Fe₃O₄ Nanoparticles and Modeling Study their Adsorption Behavior.” *Sci Rep* 5:1–12. <https://doi.org/10.1038/srep12638>
248. NIRMALADEVI S, PALANISAMY N (2020) “A Comparative Study of the Removal of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solutions using Biochar as an Adsorbent.” *Desalin Water Treat* 175:282–292. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24906>
249. ALI NS, JABBAR NM, ALARDHI SM, et al (2022) “Adsorption of Methyl Violet Dye onto a Prepared Bio-Adsorbent from Date Seeds: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies.” *Heliyon* 8:e10276. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10276>

250. GAD E, OWDA M, YAHIA R (2020) “A Novel Starch Nanoparticle Citrate Based Adsorbent for Removing of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution.” *Egypt J Chem* 63:2075–2095. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.16593.2013>
251. AYUBA AM, IDOKO B (2020) “Kinetic , Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution using Activated Cowpea (*Vigna Unguiculata*) Husk.” 2:182–195
252. TOMUL F, ARSLAN Y, KABAR B, et al (2020) “Peanut Shells-Derived Biochars Prepared from Different Carbonization Processes: Comparison of Characterization and Mechanism of Naproxen Adsorption in Water.” *Sci Total Environ* 726:. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137828>
253. SALAH OMER A, EL NAEEM GA, ABD-ELHAMID AI, et al (2022) “Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes using a Cellulose-Based Adsorbent from Sugercane Bagasse: Characterization, Kinetic and Isotherm Studies.” *J Mater Res Technol* 19:3241–3254. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.045>
254. DABAGH A, BAGUI A, ABALI M, et al (2020) “Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution onto Eco-Friendly Native *Carpobrotus Edulis* Plant.” *Mater Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.349>
255. LIN Y, HE X, HAN G, et al (2011) “Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution using Powdered Mycelial Biomass of *Ceriporia Lacerata* P2.” *J Environ Sci* 23:2055–2062. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60643-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60643-2)
256. OUEDRHIRI A, ENNABELY M, LGHAZI Y, et al (2023) “Adsorption of Anionic and Cationic Dyes in Aqueous Solution by a Sustainable and Low-Cost Activated Carbon Based on Argan Solid Waste Treated with - H₃PO₄.” *Environ Sci Pollut Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26550-z>
257. ROUAHNA N, BEN SALEM D, BOUCHARREB I, et al (2023) “Reduction of Crystal Violet Dye from Water by Pomegranate Peel – Derived Efficient Biochar : Influencing Factors and Adsorption Behaviour.” *Water, Air, Soil Pollut* 234:1–17. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06338-0>
258. ZAIDI NAHM, LIM LBL, USMAN A (2018) “*Artocarpus Odoratissimus* Leaf-Based Cellulose as Adsorbent for Removal of

- Methyl Violet and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solution.” *Cellulose* 25:3037–3049. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1762-y>
259. THABEDE PM, SHOOTO ND, NAIDOO EB (2020) “Removal of Methylene Blue Dye and Lead Ions from Aqueous Solution using Activated Carbon from Black Cumin Seeds.” *South African J Chem Eng* 33:39–50. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002>
 260. BABAEI AA, ALAVI SN, AKBARIFAR M, et al (2016) “Experimental and Modeling Study on Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye onto Mesoporous Biochars Prepared from Agrowaste.” *Desalin Water Treat* 57:27199–27212. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1163736>
 261. SINGH S, PRAJAPATI AK, CHAKRABORTY JP, MONDAL MK (2023) “Adsorption Potential of Biochar Obtained from Pyrolysis of Raw and Torrefied Acacia Nilotica Towards Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater.” *Biomass Convers Biorefinery* 13:6083–6104. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01645-0>
 262. XIE LQ, JIANG XY, YU JG (2022) “A Novel Low-Cost Bio-Sorbent Prepared from Crisp Persimmon Peel by Low-Temperature Pyrolysis for Adsorption of Organic Dyes.” *Molecules* 27:. <https://doi.org/10.3390/molecules27165160>
 263. MAHMOUD MS, MAHMOUD AS (2021) “Wastewater Treatment using Nano Bimetallic Iron/Copper, Adsorption Isotherm, Kinetic Studies, and Artificial Intelligence Neural Networks.” *Emergent Mater* 4:1455–1463. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00253-y>
 264. OUKOUAK A, MESSAMEH A, BARHOUMI T, et al (2021) “Development of a Novel Adsorbent Prepared from Dredging Sediment for Effective Removal of Dye in Aqueous Solutions.” *Appl Sci* 11:. <https://doi.org/10.3390/app112210722>
 265. PARK J-H, WANG JJ, MENG Y, et al (2019) “Adsorption/Desorption Behavior of Cationic and Anionic Dyes by Biochars Prepared at Normal and High Pyrolysis Temperatures.” *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 572:274–282. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.029>
 266. JAWAD AH, ABDULHAMEED AS, BAHRUDIN NN, et al (2021) “Microporous Activated Carbon Developed from KOH Activated Biomass Waste: Surface Mechanistic Study of Methylene

- Blue Dye Adsorption.” *Water Sci Technol* 84:1858–1872. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.355>
267. JI B, ZHU L, SONG H, et al (2019) “Adsorption of Methylene Blue onto Novel Biochars Prepared from *Magnolia grandiflora* Linn Fallen Leaves at Three Pyrolysis Temperatures.” *Water Air Soil Pollut* 230:.. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4330-7>
 268. MAHDI Z, HANANDEH A El, YU Q (2017) “Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass.” *Waste and Biomass Valorization* 8:2061–2073. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9714-y>
 269. YAO Y, GAO B, FANG J, et al (2014) “Characterization and Environmental Applications of Clay-Biochar Composites.” *Chem Eng J* 242:136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.062>
 270. MU W, BAO D, CHANG C, LIAN F (2020) “Adsorption of Methyl Blue by Maize Waste Based Biochar: Adsorption Kinetics and Isotherms.” *J Phys Conf Ser* 1622:.. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1622/1/012081>
 271. SAXENA M, SHARMA N, SAXENA R (2020) “Highly Efficient and Rapid Removal of a Toxic Dye: Adsorption Kinetics, Isotherm, and Mechanism Studies on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes.” *Surfaces and Interfaces* 21:100639. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639>
 272. LIU L, GAO ZY, SU XP, et al (2015) “Adsorption Removal of Dyes from Single and Binary Solutions using a Cellulose-Based Bioadsorbent.” *ACS Sustain Chem Eng* 3:432–442. <https://doi.org/10.1021/sc500848m>
 273. BELCAID A, BEAKOU BH, BOUHSINA S, ANOUAR A (2022) “Insight into Adsorptive Removal of Methylene Blue, Malachite Green, and Rhodamine B Dyes by Cassava Peel Biochar (*Manihot Esculenta* Crantz) in Single, Binary, and Ternary Systems: Competitive Adsorption Study and Theoretical Calculations.” *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02928-w>
 274. VILLAR DA GAMA BM, ELISANDRA DO NASCIMENTO G, SILVA SALES DC, et al (2018) “Mono and Binary Component Adsorption of Phenol and Cadmium using Adsorbent Derived from Peanut Shells.” *J Clean Prod* 201:219–228.

- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.291>
275. NORROZI B, SORIAL GA, BAHRAMI H, ARAMI M (2008) “Adsorption of Binary Mixtures of Cationic Dyes.” *Dye Pigment* 76:784–791. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.003>
 276. YANG Z, PENG H, WANG W, LIU T (2010) “Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites.” *J Appl Polym Sci* 116:2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
 277. LI Z, SELLAOUI L, FRANCO D, et al (2020) “Adsorption of Hazardous Dyes on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes in Single and Binary Systems: Experimental Study and Physicochemical Interpretation of the Adsorption Mechanism.” *Chem Eng J* 389:. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124467>
 278. YU H, WANG T, DAI W, et al (2018) “Competitive Adsorption of Dye Species onto Biomass Nanoporous Carbon in Single and Bicomponent Systems.” *Brazilian J Chem Eng* 35:253–264. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s1s20160>
 279. PATRA C, GUPTA R, BEDADEEP D, NARAYANASAMY S (2020) “Surface Treated Acid-Activated Carbon for Adsorption of Anionic Azo Dyes from Single and Binary Adsorptive Systems: A Detail Insight.” *Environ Pollut* 266:115102. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115102>
 280. FAROUQ R, YOUSEF NS (2015) “Equilibrium and Kinetics Studies of Adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent.” *Int J Chem Eng Appl* 6:319–324. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2015.v6.503>
 281. DOTTO GL, PINTO LAA (2011) “Adsorption of Food Dyes Acid Blue 9 and Food Yellow 3 onto Chitosan: Stirring Rate Effect in Kinetics and Mechanism.” *J Hazard Mater* 187:164–170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.016>
 282. YU JX, CAI XL, FENG LY, et al (2015) “Synergistic and Competitive Adsorption of Cationic and Anionic Dyes on Polymer Modified Yeast Prepared at Room Temperature.” *J Taiwan Inst Chem Eng* 57:98–103. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.018>
 283. minitab.com/products/minitab
 284. Catalogue “Initiation à Minitab” inc Cégep de Drummondville

285. VAN BELLE, L. ET CLAUSTRIAUX JJ (2013) “Introduction a l’Analyse des Donnees par le Logiciel Minitab sous Windows.” 1–15
286. CHEIKHI L (2008) “Etudes Empiriques des Relations entre les Modèles de Qualité du Logiciel D’ISO 9126 en Utilisant le Référentiel de Données d’ISBSG et la Méthode TAGUCHI.” Université du QUEBEC, Canada
287. PILLET M (2011) “Les plans d’expériences par la méthode TAGUCHI”
288. BENSALAH F (2021) “Contribution à la Valorisation d’une Boue Biologique dans l’Épuration des Eaux Chargées en Colorants Industriels.” Université de ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, Algérie
289. HABACHE N (2022) “Modélisation et Optimisation de la Dégradation d’un Colorant Toxique par les Procèdes d’Oxydation Chimique : Thermique et Catalytique.” Université de Badji Mokhtar Annaba