

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



N° d'ordre : .....

Série : .....

**Université Mohammed Seddik  
BENYAHIA - Jijel  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Génie des procédés**

**Thèse Présentée**  
Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en 3<sup>ème</sup> cycle  
Spécialité : **Génie de l'environnement**  
**Par :**

**Abdenour Bouchair**

**Thème :**

**Étude du piégeage de quelques polluants de l'eau par un adsorbant de  
diverses origines**

Soutenue le : .. / .. / **2019** , Devant le Jury composé de :

Mr. Rida Kamel	Professeur	U.M.S.B Jijel	Président
M <sup>me</sup> . Farida Bouremmad	MCA	U.M.S.B Jijel	Rapporteur
Mr. Boutahala Mokhtar	Professeur	U.F.A.Sétif 1	Examineur
Mr. Abdallah Bouguettoucha	Professeur	U.F.A.Sétif 1	Examineur
M <sup>me</sup> . Rouibah Karima	MCA	U.M.S.B Jijel	Examineur

# Dédicaces

---

*Je dédie ce travail*

*À MES CHERS PARENTS*

*À MA CHÈRE FEMME*

*À MA CHÈRE PETITE PRINCESSE Alaa*

*À MES CHERS FRÈRES ET SŒURS*

*À TOUS CEUX ET CELLES QUI ME SONT CHERS*

# REMERCIEMENTS

---

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu notre créateur qui m'a donné la force pour réussir dans mon travail.

Je remercie particulièrement ma promotrice Madame **Farida Bouremmad** Maître de conférence à l'université de Jijel pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Mehmet Ali Gulgun** Professeur à l'université de Sabanci, Istanbul, Turquie pour m'avoir accueilli au laboratoire de Science des matériaux et de Nano ingénieur, et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie Mr. **Rida Kamel** Professeur à l'université de Jijel qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury, Mr. **Boutahala Mokhtar** Professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif 1, Mr. **Abdallah Bouguettoucha** Professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif 1, et Madame **Rouibah Karima** Maître de conférence à l'université de Jijel, les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de ma part et que leurs conseils seront suivis à la lettre.

### Résumé

Le premier objectif de cette étude porte sur la valorisation et le recyclage de certains déchets végétaux pour la synthèse des matériaux à faible coûts avec des caractéristiques compétitives à celles du charbon commercial. Le pin d'Alep et l'algue *Corallina Elongata* sont très disponibles au niveau de la wilaya de Jijel, ils constitueront notre matière première pour réaliser notre travail. Le deuxième objectif est l'utilisation de ces matériaux pour éliminer certains polluants de l'eau ; le Bleu de méthylène, le rouge Congo, et le Nickel en solution aqueuse. Une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer l'effet de certains paramètres (pH, température, débit d'alimentation, concentration initiale...) sur l'élimination des différents polluants.

La caractérisation de nos matériaux par l'analyse thermique (ATD et ATG), la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) , la détermination de la surface spécifique par l'adsorption de l'azote de Brunauer, Emet et Teller (BET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a montré que le charbon préparé, à partir du pin d'Alep par traitement thermique a une bonne surface spécifique ( $633\text{m}^2/\text{g}$ ) avec une large porosité, et que l'algue *Corallina Elongata* est constituée essentiellement du carbonate de calcium.

Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption de l'algue traitée et du charbon préparé sont bonnes ce qui permet de les utiliser comme matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux chargées en métaux lourds ou en colorants synthétiques.

**Mots clés :** *Corallina Elongata* ; pin d'Alep ; rouge Congo ; bleue de Méthylène ; Nickel ; Adsorption ; précipitation

## Sommaire

### Listes des figures

### Liste des tableaux

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Recherche Bibliographique.....</b>	<b>4</b>
I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	5
I.1.1. Définition .....	5
I.1.2. Types d'adsorption.....	5
I.1.2.1. Adsorption physique.....	5
I.1.2.2. Adsorption chimique .....	5
I.1.3. Isotherme d'adsorption.....	6
I.1.3.1. Classification d'isotherme d'adsorption.....	6
I.1.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	7
I.1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	8
I.1.5. Adsorption sur colonne à lit fixe.....	9
I.1.5.1. Définition.....	9
I.1.5.2. Modèles cinétiques d'adsorption en lit fixe.....	10
I.2. Généralité sur les Colorants synthétiques.....	11
I.2.1. Colorants solubles dans l'eau.....	12
I.2.1.1. Colorants cationiques ou basiques.....	12
I.2.1.2. Colorants anioniques ou acides .....	12
I.2.2. Toxicités des colorants .....	13
I.2.2.1. Les dangers évidents.....	13
I.2.2.2. Les Dangers à long terme .....	13
I.3. Généralité sur le Nickel.....	14
I.3.1. Définition .....	14
I.3.2. Propriétés physicochimiques du Nickel .....	15
I.3.3. Impact du Nickel sur la santé .....	15
I.3.4. Impact du Nickel sur Environnement.....	16
I.4. Étude critique sur l'adsorption du Bleu de méthylène, du rouge Congo, et du Nickel.....	16
I.4.1. L'adsorption du BM.....	16

I.4.2. L'adsorption du RC .....	23
I.4.3. L'adsorption du Nickel .....	28
Conclusion.....	30
<b>Chapitre II : Préparation et caractérisation des adsorbants utilisés.....</b>	<b>31</b>
Introduction .....	32
II.1. Préparation des adsorbants .....	32
II.1.1. Préparation du charbon actif .....	32
a. Activation chimique .....	33
b. Activation physique .....	33
c. Activation combinée .....	33
II.1.2. Préparation de l'algue rouge Corallina Elongata .....	34
II.2. Méthodes de caractérisation des adsorbants .....	35
II.2.1. L'analyse thermique (DTA, TGA) .....	35
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	36
II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	36
II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	36
II.2.5. Surface spécifique .....	36
II.3. Résultats et discussion .....	37
II.3.1. Charbon actif.....	37
a- Analyse thermique .....	37
b- Surface spécifique.....	37
c- Spectroscopie infrarouge .....	39
d- Microscopie Électronique à Balayage .....	40
II.3.2. Algue rouge Corallina Elongata.....	42
a- Diffraction des Rayons X (DRX) .....	42
b- Analyse thermique .....	44
c- Spectroscopie Infrarouge .....	45
d- Surface spécifique.....	47
e- Analyse chimique élémentaire.....	48
f- Microscopie électronique à balayage .....	50
Conclusion.....	51
<b>Chapitre III: Rétenion des colorants Synthétiques et du Nickel.....</b>	<b>52</b>
Introduction .....	53

III.1. Adsorption du BM et RC sur P800 .....	54
III.1.1. Préparation des adsorbats .....	54
III.1.2. Tests d'adsorption.....	54
III.1.3. Effet du temps de contact .....	57
III.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	58
III.1.5. Effet du pH initial .....	62
III.1.6. Isotherme d'adsorption des colorants .....	63
III.1.7. Comparaison de l'adsorption du BM et du RC sur P800 à d'autres études de la littérature.....	67
III.1.8. Étude thermodynamique.....	68
III.2. Adsorption du MB et RC sur l'algue brute et traitée .....	71
III.2.1. Cinétique d'adsorption .....	71
III.2.2. Effet du pH initial .....	75
III.2.3. Isotherme d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900.....	77
III.2.4. Thermodynamique.....	80
III.3. Élimination du Nickel ( $Ni^{2+}$ ) par l'algue brute et l'algue traitée .....	83
III.3.1. Dosage du nickel par spectrophotométrie UV.....	83
III.3.2. Cinétique de la rétention du Nickel .....	83
III.3.3. Phénomène d'élimination du Nickel .....	86
III.3.3.1. Adsorption du Nickel sur CEN .....	86
III.3.3.2. Elimination du Nickel par CE900.....	88
III.3.3.3. Thermodynamique .....	91
III.4. Adsorption du rouge Congo sur les boues de la précipitation du Nickel sur CE900.....	94
III.4.1. Cinétique d'adsorption .....	94
III.4.2. Isotherme d'adsorption du RC sur CE900-Ni .....	97
III.5. Piégeage du rouge Congo par l'algue traitée sur colonne à lit fixe.....	100
III.5.1. Paramètre influençant la capacité d'adsorption.....	100
III.5.1.1. Effet de la concentration du rouge Congo sur l'adsorption .....	100
III.5.1.2. Effet du débit.....	101
III.5.1.3. Effet de la hauteur d'adsorbant .....	103
III.5.2. Modèles cinétiques d'adsorption du rouge Congo sur CE900 .....	104
III.5.2.1. Modèle de Thomas.....	105
III.5.2.2. Modèle du Bohart-Adams.....	107

Conclusion..... 110

**Conclusion générale ..... 111**

**Références Bibliographiques .....117**



**CHAPITRE I**

<b>Figure I.1.</b> Types d'isothermes (Limousine, 2007).....	8
<b>Figure I.2.</b> Courbe typique de percée (Yacoub 2014).....	11
<b>Figure I.3.</b> Structure chimique du bleu de méthylène.....	14
<b>Figure I.4.</b> Structure chimique du rouge Congo.....	15

**Chapitre II**

<b>Figure II.1.</b> Préparation de CEN et CE900.....	35
<b>Figure II.2.</b> ATD et ATG du PC.....	37
<b>Figure II.3.</b> Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur P800.....	39
<b>Figure II.4.</b> Spectres IR du PC et P800.....	40
<b>Figure II.5.</b> Observations microscopiques du PC et P800 au MEB.....	41
<b>Figure II.6.</b> DRX du CEN et CE900.....	42
<b>Figure II.7.</b> ATD and ATG de l'algue <i>Corallina Elongata</i> .....	44
<b>Figure II.8.</b> Spectre IR de la <i>Carollina Elongata</i> .....	45
<b>Figure II.9.</b> Spectre IR de l'algue traitée.....	46
<b>Figure II.10.</b> Isotherme d'adsorption/ Désorption du N <sub>2</sub> sur CEN.....	47
<b>Figure II.11.</b> L'analyse chimique de CEN.....	48
<b>Figure II.12.</b> Observation microscopique du CEN(a) et CE900(b) au MEB.....	49

**Chapitre III**

<b>Figure III.1.</b> courbe d'étalonnage de BM.....	55
<b>Figure III.2.</b> Courbe d'étalonnage de RC.....	55
<b>Figure III.3.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du RC sur P800.....	58
<b>Figure III.4.</b> Modèle d'adsorption du pseudo premier ordre.....	59

---

<b>Figure III.5.</b> Modèle d'adsorption du pseudo deuxième ordre.....	60
<b>Figure III.6.</b> Modèle intraparticulaire.....	61
<b>Figure III.7.</b> Effet du pH initial de la solution sur la quantité d'élimination des colorants.....	63
<b>Figure III.8.</b> Isotherme d'adsorption du BM et du RC sur P800.....	64
<b>Figure III.9.</b> Modèles non linéaire d'isotherme d'adsorption du BM sur P800.....	65
<b>Figure III.10.</b> Modèles non linéaire d'isotherme d'adsorption du RC sur P800.....	66
<b>Figure III.11.</b> Effet de la température sur l'adsorption du BM et RC par P800.....	68
<b>Figure III.12.</b> Plot of $\ln(1000K_d)$ versus $1/T$ .....	69
<b>Figure III.13.</b> Effet du temps de contacte sur l'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900.....	70
<b>Figure III.14.</b> Modèle d'adsorption du pseudo premier ordre.....	71
<b>Figure III.15.</b> Modèle d'adsorption du pseudo deuxième ordre.....	72
<b>Figure III.16.</b> Modèle d'adsorption intra particulaire.....	73
<b>Figure III.17.</b> Effet du pH sur l'adsorption du RC et du BM sur CEN et CE900.....	73
<b>Figure III.18.</b> Modèles no linéaire d'isotherme d'adsorption du RC sur CE900.....	76
<b>Figure III.19.</b> Modèles no linéaire d'isotherme d'adsorption du RC sur CEN.....	77
<b>Figure III.20.</b> Modèles no linéaire d'isotherme d'adsorption du BM sur CEN.....	78
<b>Figure III.21.</b> Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RC par CEN et CE900....	79
<b>Figure III.22.</b> $\ln(1000K_d)$ en fonction de $1/T$ .....	80

<b>Figure III.23.a.</b> Complexation du Ni <sup>2+</sup> par le diméthylgluoxime.....	82
<b>Figure III.23.b</b> courbe d'étalonnage de Ni <sup>2+</sup> .....	56
<b>Figure III.25.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du Ni <sup>2+</sup> sur CEN et CE900.....	83
<b>Figure III.26.</b> Cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du Ni <sup>2+</sup> sur CEN.....	84
<b>Figure III.27.</b> Cinétique de pseudo-deuxième-ordre pour l'élimination du Ni <sup>2+</sup> sur CE900.....	84
<b>Figure III.28.</b> Isotherme d'adsorption du Ni <sup>2+</sup> sur l'algue brute, et les modèles no linéaire.....	86
<b>Figure III.29.a.</b> Effet du pH sur l'adsorption du nickel par CEN.....	87
<b>Fig.29.b</b> influence du pH sur la précipitation du Ni <sup>2+</sup> .....	87
<b>Figure II.30.</b> DRX du CE900-Ni.....	88
<b>Figure III.31.</b> Précipitation du Nickel sur CE900.....	89
<b>Figure III.32.</b> Effet de la température sur l'élimination du nickel par CEN et CE900.....	91
<b>Figure III.33.</b> Courbe de Ln (K <sub>d</sub> * 1000) en fonction de 1 / T.....	92
<b>Figure III.34.</b> Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur CE900-Ni.....	94
<b>Figure III.35.</b> Modèle du pseudo premier ordre.....	95
<b>Figure III.36.</b> Le modèle du deuxième ordre.....	95
<b>Figure III.37.</b> Modèle intra particulaire.....	96
<b>Figure III.38.</b> Modèle no linéaire de Langmuir et de Freundlich.....	97
<b>Figure II.39.</b> Images MEB de CE900-Ni.....	98
<b>Figure III.40.</b> Dispositif expérimental de l'adsorption sur colonne.....	99

<b>Figure III.41.</b> Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale..	100
<b>Figure III.42.</b> Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.....	102
<b>Figure III.43.</b> Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur d'adsorbant....	103
<b>Figure III.44.</b> Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence de la concentration du RC.....	105
<b>Figure III.45.</b> Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.....	105
<b>Figure III.46.</b> Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence de la hauteur d'adsorbant.....	106
<b>Figure III.47.</b> Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence de la concentration du RC.....	107
<b>Figure III.48.</b> Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation.....	108
<b>Figure III.49.</b> Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence de la hauteur du CE900.....	108

**Chapitre I**

Tableau I.1. Caractéristiques physicochimiques du Nickel..... **16**

**Chapitre II**

Tableau II.1. Les protocoles expérimentaux de préparation des charbons actifs..... **34**

Tableau II.2. Résultats de la BET des charbons actifs préparés..... **38**

Table II.3. Analyse chimique de CEN..... **48**

**Chapitre III**

Table III.1. Paramètres du modèle de pseudo deuxième ordre d'adsorption de BM et RC sur P800 ..... **60**

Table III.2. Paramètres du modèle intraparticulaire d'adsorption de BM et RC sur P800..... **60**

Table III.3. les paramètres d'adsorption du modèle de Freundlich ..... **66**

Table III.4. Capacité d'adsorption des colorants par des charbons actifs de la littérature ..... **67**

Tableau III.5. Paramètre thermodynamique d'adsorption de BM et RC sur P800..... **70**

Tableau III.6. Paramètres de pseudo deuxième ordre d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900..... **74**

Table III.7. Paramètres du modèle intraparticulaire d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900..... **74**

Table III.8. Paramètre thermodynamique d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900 ..... **81**

Tableau III.9. Paramètres de pseudo deuxième ordre d'élimination de Ni<sup>2+</sup> ..... **85**

## Liste des Tableaux

---

Tableau III.8. Capacité d'élimination de $\text{Ni}^{2+}$ par certains matériaux peu couteux .....	89
Tableau III.9. Paramètre thermodynamique d'élimination de $\text{Ni}^{2+}$ .....	93
Tableau III.10. Paramètres du modèle cinétique du deuxième ordre d'élimination du RC sur CE900-Ni .....	96
Table III.11. Paramètres du modèle intraparticulaire d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900 .....	96
Tableau III.12. Paramètres des courbes de Percées relative à l'étude de la concentration initiale.....	101
Tableau III.13. Paramètres des courbes de Percées relative à l'étude du débit d'alimentation .....	102
Tableau III.14. Paramètres des courbes de Percées relative à l'étude de l'influence de la hauteur d'adsorbant .....	103
Tableau III.15. Paramètres du modèle de Thomas.....	106
Tableau III.16. Paramètres du modèle d'Adams-Bohart .....	109

IRTF: La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

DRX: La diffraction des rayons X

BET: La méthode Brunauer, Emmet et Teller

MEB: La microscopie électronique à balayage

UV-Vis: Le spectrophotomètre UV-Visible

ATG: Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermique différentielle

RC : rouge Congo

BM : bleu de Méthylène

CEN : Corallina Elongata

CE900 : Corollina Elongata traitée à 1073 K

PC : pomme Pine

P800 : charbon préparé à 973K

R% : rendement d'adsorption

$q_e$ : quantité adsorbée (mg/g)

$C_0$ : concentration initial (mg/l)

$C_e$ : concentration résiduel des polluants après adsorption (mg/l)

$C_t$ : concentration des polluants à un moment connue (mg/l).

V: volume des polluants (ml)

$q_{max}$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

R = constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

T: température absolue (K)

$K_F$ : constante de Freundlich ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ )

$K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ )

$m_{ads}$ : masse d'adsorbant

$q_t$  : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ )

$K_i$  : constante de la diffusion intra particule ( $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$ )

C : valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps en (min)

$K_d$  : coefficient de distribution d'adsorption

# **Introduction générale**

---



## Introduction générale

---

Le développement durable doit par définition répondre aux besoins du présent sans compromettre ceux du futur, c'est aussi une urgence pour sauvegarder l'environnement car le contexte environnemental actuel est de plus en plus contraignant, il faut avoir une politique de maîtriser les rejets de polluants dans l'eau, le sol et l'air.

Nombreuses sont les industries polluantes qui contribuent au déséquilibre de l'environnement et celles utilisant les colorants et les métaux lourds ne sont pas une exception, ces polluants sont générés par l'industrie du textile, l'agroalimentaire, papier, galvanoplastie, fabrication de batteries, forgeage, traitement de surface, finissage et extraction de métaux,... etc.

Les effluents industriels doivent être traités avant leur rejet car la plupart des substances qui les constituent sont toxiques, allergiques, irritantes pour la peau, mutagènes et cancérogènes.

Plusieurs méthodes physiques et/ou chimiques sont utilisées pour le traitement des eaux usées parmi les quelles nous citons la technique de la précipitation, l'ultrafiltration, la nano filtration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et l'adsorption. Cette dernière est l'une des méthodes les plus importantes de traitement des eaux usées, elle est facile à mettre en œuvre, efficace et rentable, le charbon actif reste l'adsorbant le plus utilisé en raison de ses excellentes propriétés d'adsorption, cependant, en raison de son coût élevé, les scientifiques cherchent d'autres adsorbants à faible coût pour éliminer les polluants des eaux usées ou d'autres méthodes de fabrication de charbon actif visant à diminuer son coût.

La matière première utilisée pour la production de charbon actif est généralement spécifique à chaque pays; cette matière doit être riche en carbone.

Les recherches se concentrent actuellement sur la valorisation des déchets agricoles tels que la sciure, les feuilles de coco, la coquille de noix de coco, la paille de blé, les déchets de thé et de café, les noyaux de date...etc. et de la biomasse pour un développement durable. Parmi les biomasses, les algues ont l'avantage d'être très bon marché en comparaison avec des adsorbants commerciaux comme le charbon actif, elles sont abondantes et renouvelables.

Dans ce travail, réalisé au laboratoire de l'interaction des matériaux et de l'environnement, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un charbon actif à partir de la pomme de pin, provenant de Jijel en Algérie et comme la ville de Jijel est côtière, elle est riche en algues, nous avons pensé à valoriser aussi l'algue rouge appelée *Corallina Elongata*. Pour ce faire, une étude concernant la texture des différents matériaux est menée par différentes méthodes de caractérisation telle que l'analyse thermique (ATD et ATG), la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) , la détermination de la surface spécifique par l'adsorption de l'azote de Brunauer, Emet et Teller (BET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Ensuite nous avons étudié leur capacité de piéger le bleu de méthylène, le rouge Congo et du nickel en solution aqueuse, nous avons étudié l'influence de divers paramètres comme le pH, la température, la concentration initiale des colorants et la masse d'adsorbant sur la quantité éliminée.

Le travail de cette thèse est alors divisé en trois chapitres principaux :

- Dans le premier chapitre, on a présenté une recherche bibliographique relative à des rappels sur le phénomène d'adsorption, l'effet des colorants synthétiques et du nickel sur l'homme et l'environnement, une étude critique sur l'adsorption des colorants et le nickel a été aussi présentée.
- La préparation et la caractérisation des différents matériaux ; les techniques et les protocoles expérimentales utilisés font l'objet du deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre est consacré à la rétention du nickel, du rouge Congo, et du bleu de méthylène sur le charbon préparé et sur l'algue brute et traitée.

Et enfin nous terminons par une conclusion.

# Chapitre I: Recherche Bibliographique

---

## **I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption**

### **I.1.1. Définition**

L'adsorption est une méthode de séparation physicochimique, dans laquelle des molécules liquides ou gazeuses (Adsorbât) se fixent sur une surface solide (adsorbant), sous influence des forces de Van Der Waals, et les liaisons chimiques covalentes ou ioniques (**Rouquerol et al., 2014**). Elle est utilisée dans plusieurs domaines; par exemple dans les procédés d'adsorption industrielle.

### **I.1.2. Types d'adsorption**

Selon la nature des forces ainsi que la chaleur dégagée lors du phénomène d'adsorption on distingue deux types d'adsorption ; physique et chimique (**El Azzouzi, 1999 ; Rachidi, 1994 ; Mechrafi, 2002**).

#### **I.1.2.1 Adsorption physique**

C'est un processus réversible dû à des forces physiques faibles entre les molécules de l'adsorbant et adsorbât appelées les forces d'attraction de Van Der Waals (**Djebbar, 2014**). Elle se produit sans modification des propriétés d'adsorbant. L'adsorption physique permet de caractériser la texture d'un solide en déterminant sa surface, sa porosité et son volume total des pores (**Slasli, 2002**). De point de vue économique l'adsorption physique est très importantes dans le domaine de traitement des eaux par ce que elle se produit à des basses températures, et le temps de retentions des polluants est court (**El Azzouzi, 1999 ; El Madani, 2004**).

#### **I.1.2.2. Adsorption chimique**

C'est un processus irréversible dû à des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât où ce dernier s'accumule sur la surface du solide sur une seule monocouche (**Chitour, 1992**). Les énergies d'adsorption et le temps de rétention des polluants sont plus élevés.

### **I.1.3. Isotherme d'adsorption**

C'est une courbe qui représente la quantité adsorbée d'adsorbât par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), à une température constante. La forme d'isotherme d'adsorption permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât (Jankowska et al., 1991).

#### **I.1.3.1. Classification d'isotherme d'adsorption**

Selon la nature de la pente de la partie initiale de la courbe d'adsorption, les isothermes d'adsorption des solutés sont divisées en quatre classes principales (**figure I.1**)

♦ **Classe L dite Langmuir** : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

♦ **Classe S** : les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

♦ **Classe C** : les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

♦ **Classe H** : c'est un cas particulier de **isotherme L**, ou La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

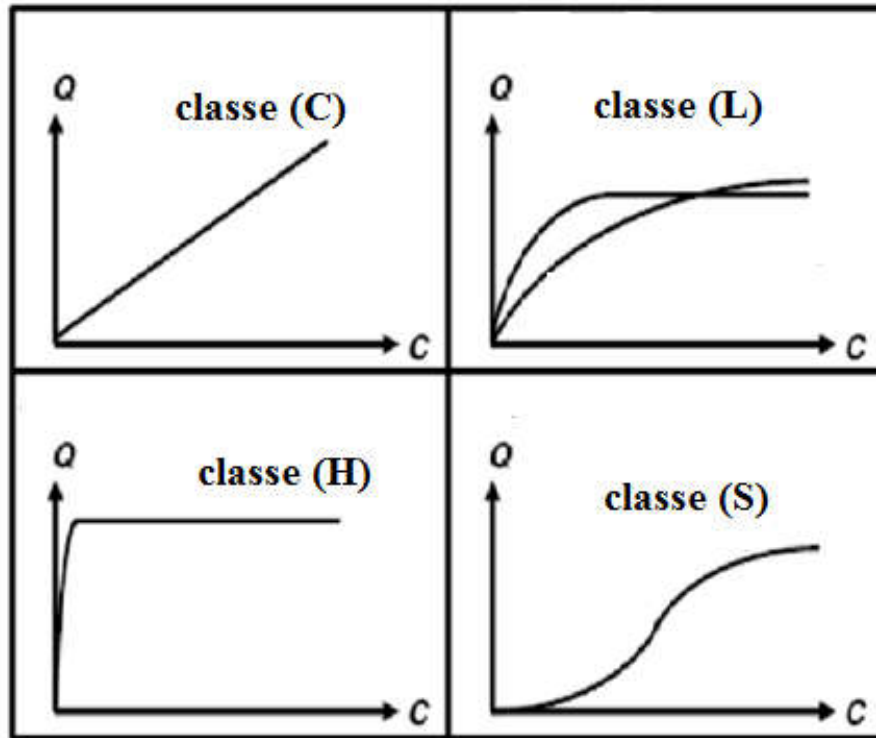


Figure I.1. Types d'isothermes

### I.1.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles ont été proposés. Parmi les modèles les plus utilisés on distingue;

#### I.1.3.2.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle ne repose sur aucune théorie particulière, il est appliqué dans le cas d'adsorption en multicouche avec des adsorbants ayant une surface hétérogène (**Limousin, 2007**).

Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f C_e^n \quad (1)$$

$K_f$  et  $1/n$ : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La linéarisation de l'équation (1) s'écrit :

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (2)$$

### I.1.3.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (**Langmuir, 1918**) repose sur les hypothèses selon lesquelles l'adsorption maximale correspond à la formation d'une monocouche de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant. Une seule molécule peut s'adsorber par un site et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La forme non linéaire du modèle de Langmuir est décrite par l'équation ci-dessous ;

$$q_e = \frac{C_e K_L q_m}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir (mg/g)

Le paramètre d'équilibre adimensionnel  $R_L$  défini par la relation ci-dessous est utilisé pour définir la viabilité d'adsorption (**Hameed et al. 2007a**):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Si  $R_L > 1$  les conditions de l'adsorption sont défavorables

Si  $R_L < 1$  les conditions de l'adsorption sont favorables

Si  $R_L = 0$  l'adsorption est irréversible

### I.1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

La capacité d'adsorption des polluants est influencée par de nombreux paramètres :

- La nature de l'adsorbât
- La polarité
- La surface spécifique de l'adsorbant
- La nature de l'adsorbant
- Le pH
- La température

### I.1.5. Adsorption sur colonne à lit fixe

#### I.1.5.1. Définition

Les colonnes à lit fixe sont largement utilisées dans diverses industries chimiques en raison de leur fonctionnement simple, rapide et efficace (**Chen et Lin, 2001**). La performance d'une colonne à lit fixe est décrite à travers le concept de la courbe de percée (**Figure I.2**). Le temps d'apparition de la percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour déterminer le fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption (**Hun et al., 2009**). Le comportement de l'adsorbât dans un lit fixe est représenté par la variation de  $(C_t/C_0)$  en fonction du temps (**Aksu and Goenen, 2004**).

$C_t$ : concentration d'adsorbât en (mg/l) à la sortie de la colonne à un temps connue

$C_0$ : concentration initiale d'adsorbât (mg/l)

$A_1$ : quantité adsorbée réellement éliminée (mg/g)

$A_2$ : quantité non adsorbée à éliminer (mg/g)

$t_s$ : temps de saturation (h), est établie lorsque la concentration dans l'effluent est supérieure à une valeur comprise entre 90% et 95% de la concentration initiale.

$t_p$ : temps de Percées (h)

La quantité totale dans la colonne, pour une concentration d'entrée connue et un débit donné a été calculée à partir de l'équation (5) (**Chen et Lin, 2001; Aksu et Goenen, 2004**);

$$q_t = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} \cdot dt \quad (5)$$

$q_t$ : quantité totale adsorbée dans la colonne (mg)

$C_{ad}$ : concentration de polluant adsorbée (mg/l)

$Q$ : débit volumique (ml/ h)

$t_{total}$ : temps d'écoulement total (h)



La quantité d'adsorbât totale qui entre dans la colonne ( $m_{\text{total}}$ ) en mg est calculée à partir de l'équation (6) ;

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{\text{total}}}{1000} \quad (6)$$

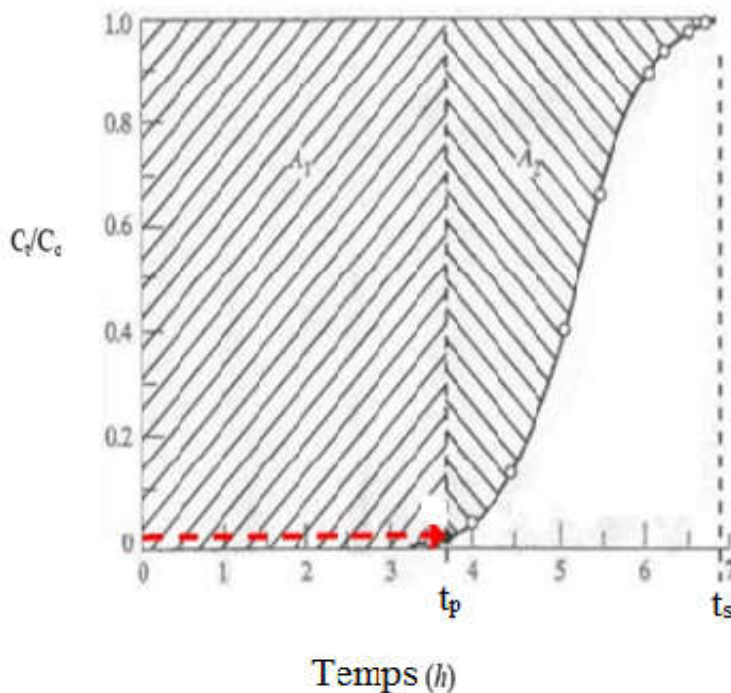
La capacité maximale d'adsorption dans la colonne à la fin du temps d'écoulement total a été définie par l'équation (7) (Aksu et Gonen, 2004)

$$q_e = \frac{q_{\text{total}}}{X} \quad (7)$$

$q_e$  ; la quantité maximal adsorbée (mg/g)

$q_{\text{total}}$  ; la quantité total adsorbée (mg)

$X$  : la masse d'adsorbant (g)



**Figure I.2.** Courbe typique de percée

### I.1.5.2. Modèles cinétiques d'adsorption en lit fixe

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour décrire la sorption des polluants dans des colonnes à lit fixe, ces modèles sont les suivants:

**I.1.5.2.a. Modèle de Thomas**

Utilisé pour étudier la cinétique d'adsorption des métaux lourds, des polluants organiques et inorganiques dans des colonnes à lit fixe (**Tufenkji et Elimelech, 2004**). La forme linéaire du modèle de Thomas est la suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} \cdot q_e \cdot M}{Q} - K_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad (8)$$

Avec :

$C_0$ : Concentration initiale du polluant (mg/ l)

$C$  : Concentration du polluant au temps (t) en sortie de la colonne (mg/ l)

$M$  : Masse de l'adsorbant (g)

$K_{th}$  : Constante de Thomas (ml /mg.min<sup>-1</sup>)

$q_e$ : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg/ g)

$Q$  : Débit d'alimentation en solution de la colonne (ml/ min)

$t$ : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (min)

**I.1.5.2.b. Le modèle cinétique de BOHART ET ADAMS (1920)**

Largement utilisé, il donne une idée sur l'efficacité de la colonne dans des conditions de fonctionnement constantes pour atteindre le niveau de rupture souhaité (**Sadaf et Bhatti, 2013b**).

Il repose sur l'hypothèse que; la vitesse d'adsorption est limitée par le transfert de masse externe.

Une relation linéaire entre la hauteur du lit (HT) et le temps (t) est donnée par (**Sadaf et Bhatti, 2013b**) :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \frac{Z}{U} \quad (9)$$

$k_{BA}$  : constante cinétique du Bohart Adams (l. mg<sup>-1</sup> .min<sup>-1</sup>)

$N_0$  : capacité maximal d'adsorption (mg. g<sup>-1</sup>)

$U$  : vitesse superficielle (cm. min<sup>-1</sup>)

$Z$  : Hauteur du lit dans la colonne (cm)

## I.2. Généralités sur les Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des substances chimiques organiques utilisées dans de nombreux secteurs industriels pour teindre une ou plusieurs structures de façon durable. On les trouve également dans de nombreux domaines et en particulier dans les industries du textile, du papier, du caoutchouc, du plastique, du cuire, des cosmétiques, de la pharmacie, et de l'alimentation.

La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection (Maroufel, 2015). Actuellement il ya plus de 20 groupes des colorants, nous allons citer que les groupes solubles dans l'eau.

### I.2.1. Colorants solubles dans l'eau

#### I.2.1.1. Colorants cationiques ou basiques

Les colorants cationiques sont des sels basiques qui contiennent des groupes Demethylamino  $-N(CH_3)_2$ .

Le bleu de méthylène dont la formule chimique est ; bis- dimethylamino - 3,7 phenazathionium chlorure (figure I.3), et de formule brute:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  fait partie de cette catégorie de colorants, sa masse molaire est de 319,852 g/mol.

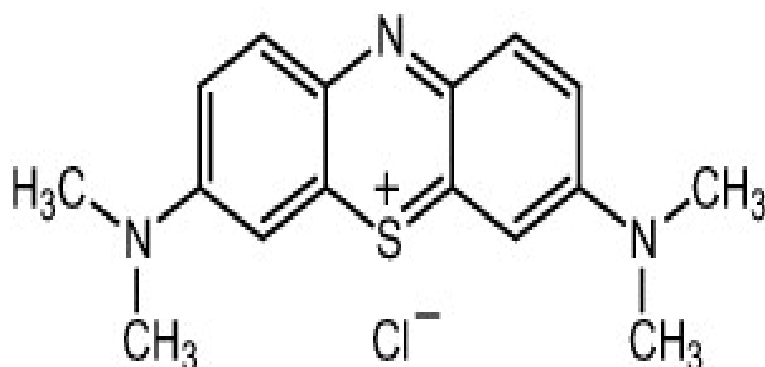
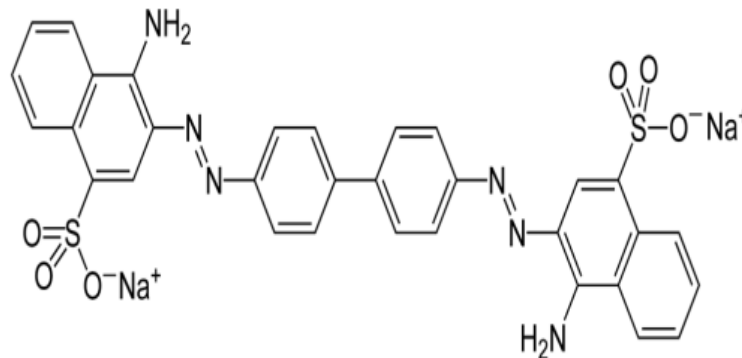


Figure I.3. Structure chimique du bleu de méthylène

### I.2.1.2. Colorants anioniques ou acides

Les colorants acides sont des substances organiques possédant des groupes sulfonates  $\text{NaSO}^{-3}$  ou carboxylates  $\text{NaCOO}^{-}$ . Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de potassium. Leurs groupements sulfonates jouent le rôle d'élément solubilisant car il facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

**Le rouge Congo** dont la formule chimique est : acide benzidinediazo- bis -1- naphthylamine -4-sulfonique (**figure I.4**), et de formule brute:  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$  est un exemple de cette catégorie. Sa masse molaire est de 696,66 g/mol.



**Figure I.4.** Structure chimique du rouge Congo

## I.2.2. Toxicités des colorants

### I.2.2.1. Les dangers évidents

- ◆ La modification et la dégradation des milieux aquatiques par le phénomène d'eutrophisation.
- ◆ La présence en quantités élevées des colorants dans les milieux aquatiques peut devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable (**Errais, 2011**).
- ◆ Les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène, due à la présence des quantités plus élevées de la matière organique dans les milieux aquatiques (sous oxygénation).
- ◆ La présence des colorants dans les milieux aquatiques induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales.

### I.2.2.2. Les Dangers à long terme

- L'épuration des colorants synthétiques par la dégradation biologique naturelle est impossible due à leur réactivité chimique (**Pagga et Brown, 1986**), et cela peut causer l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau ce qui induit l'apparition de mauvais goûts, d'une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales (**Willmott et al., 1998**).
- **Bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule, et les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (**Hedi Ben Mansour et al., 2011**).
- **Les Sous-produits de chloration (SPD)**: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec les colorants pour former des trihalométhanés (**Santé Canada, 1999**) responsables du développement des cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (**Mills et al., 1998**).
- **Cancer**: la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites et leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés (**Culp, 2002**).

## I.3. Généralité sur le Nickel

### I.3.1. Définition

Le nickel est un métal lourd, de symbole chimique Ni. Le nickel qui fait partie des "métaux de transition" est classé comme le 23<sup>ème</sup> plus abondant élément dans la croûte terrestre, avec une

concentration d'environ 75 mg. Kg<sup>-1</sup>, des très petites quantités se trouvent dans les roches sédimentaires comme le grès; par contre des grandes quantités se trouvent dans le basalte (160 mg. Kg<sup>-1</sup>) et les durites (2000mg. Kg<sup>-1</sup>). Le nickel est utilisé dans de nombreuses industries, telles que la fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, la fabrication des piles et des peintures, on le trouve aussi dans les industries de traitement de surface ce qui contribue à la pollution de l'environnement (Pahlavanzadeh et al., 2010).

### I.3.2. Propriétés physicochimiques du Nickel

Les propriétés physicochimiques du Nickel sont données dans le **tableau(I.1)** ci-dessous ;

**Tableau I.1.** Caractéristiques physicochimiques du Nickel

Numéro atomique	28
Mass atomique	58,71 g. mol <sup>-1</sup>
Mass volumique	8,9 g. cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm

### I.3.3. Impact du Nickel sur la santé

En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante au-delà de la limite autorisée de 0,02 mg. l<sup>-1</sup> (normes de qualité de l'eau potable), il peut avoir de nombreux effets néfastes sur la santé telle que (Keshtkar et al., 2014):

- ◆ développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- ◆ Embolies pulmonaires
- ◆ Échec respiratoire

- ◆ Asthme et bronchite chronique
- ◆ Problèmes cardiaques

### **I.3.4. Impact du Nickel sur Environnement**

Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. Mais il peut avoir de nombreux effets néfastes sur l'environnement (Nieminen et al., 2007) tel que;

- ◆ La présence du Nickel en hautes concentrations dans les eaux souterraines et de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues.
- ◆ Les microorganismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence du nickel.
- ◆ Le Nickel peut être dangereux sur les animaux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des secteurs des industries du Nickel.

### **I.4. Étude critique sur l'adsorption du Bleu de méthylène, du rouge Congo, et du Nickel**

Il y a beaucoup de recherches qui ont été réalisées dans le domaine d'adsorption des polluants de l'eau, sur des matériaux d'origine naturelle et/ ou modifiés, parmi les quels ;

#### **I.4.1. L'adsorption du bleu de méthylène (BM)**

► Des expériences ont été menées, par Afshariani et al., (2019) pour étudier le potentiel d'adsorption de BM en batch et en colonne sur la micro algue *Scenedesmus*. L'effet de la température, du pH, du dosage du biosorbant, du temps de contact et du débit d'alimentation sur l'élimination du BM a été étudié. Les données expérimentales d'équilibre d'adsorption en batch ont été ajustées aux modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption a été ajustée aux modèles cinétiques de pseudo premier et du pseudo deuxième ordre, le modèle de second ordre fournit la meilleure description de la cinétique d'adsorption de BM sur la micro

algue. L'adsorption maximale obtenue était de  $87,69 \pm 3,22$  (mg / g) à un pH de 9 et à une température de 30 ° C.

► **Sabouni et al., (2019)** ont utilisé la Basolite C300 comme adsorbant pour éliminer le colorant basique (BM) de la solution aqueuse par adsorption. Des expériences en batch ont été menées à 25 °C pour étudier les effets de la concentration initiale de bleu de méthylène, du temps de contact, et du pH sur la capacité d'adsorption de colorant. L'isotherme et la cinétique d'adsorption à l'équilibre ont été étudiées. Les résultats expérimentaux ont montré d'une part que l'isotherme d'adsorption est bien ajustée par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 250 mg. g<sup>-1</sup> et d'autre part que la cinétique d'adsorption est bien adaptée au modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que le processus est exothermique ( $\Delta H^\circ = -112,172$  kJ / mol) et spontané ( $\Delta G^\circ$  négatif).

► **Alcaraz et al., (2018)** ont préparé deux charbons actifs à partir de la Bagasse (BAC) et les tiges de grappe (TGAC) à l'aide d'une solution de KOH à 1073 K. la BET donne une large surface spécifique de 1860 et 2660 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> avec (BAC) et (TGAC) respectivement. Les isothermes d'adsorption de BM pour les deux charbons actifs sont bien adaptées au modèle de Langmuir, ce qui suggère une adsorption en monocouche, avec une capacité d'adsorption maximale de 714 et 926 mg/g avec (BAC) et (TGAC) respectivement. La cinétique d'adsorption de BM suit un modèle de pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du BM sur les deux charbons actifs est spontanée et physique. Ces résultats montrent qu'il est possible de produire du charbon actif de haute qualité à partir de déchets agricoles.

► **Jyoti Sharma et al., (2017)** ont synthétisé des nanostructures de MgO méso poreux par méthode de gabarit de tensioactive mixte. Ils les ont utilisés comme des adsorbants pour l'élimination des colorants synthétiques ; le bleu de méthylène, rouge d'alizarine, et Rhodamine B, dans des colonnes à lit fixe. L'effet du pH, de température, de la concentration initiale des



colorants, et le temps de contact a été étudié. Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et le modèle d'équilibre de Langmuir sont bien adaptés avec les résultats expérimentaux. Les nanostructures de MgO synthétisées sont réutilisables pendant au moins 5 fois après l'étude de l'adsorption des colorants toxiques. Les capacités maximales d'adsorption obtenues étaient de 333,33 ; 250 et 200 mg/g pour le bleu de méthylène, rouge alizarine et la rhodamine B, respectivement. L'adsorption des trois colorants sur MgO est un phénomène endothermique spontané.

► **Mahdi et al., (2016)** ont préparé plusieurs charbons actifs à partir des grignons de dattes par activation physique. L'influence de la température de pyrolyse et le temps de chauffage sur les propriétés physicochimiques des charbons a été étudiée. L'adsorption du bleu de Méthylène (BM) par les charbons préparés a également été étudiée. Les résultats ont montré que le rendement en biochar a diminué avec l'augmentation de la température de pyrolyse et du temps de chauffage. La teneur en carbone, la teneur en cendres et le pH du biochar ont augmenté avec l'augmentation de la température de pyrolyse, et du temps de chauffage. L'analyse des charbons par IR et la microscopie électronique à balayage a indiqué que les charbons possèdent divers groupes fonctionnels de surface tels que des groupes carboxyliques et phénoliques. Les résultats d'adsorption en batch ont montré que la capacité maximale d'adsorption du BM a été trouvée avec le charbon préparé à 550 ° C et 3 h, et les résultats d'équilibre étaient bien ajustés au modèle de Langmuir avec une adsorption maximale de 42,57 mg g<sup>-1</sup>.

► L'adsorption de BM et violet de méthyle sur un charbon actif préparé à partir des boues de filtration des industries du sucre et de l'éthanol à 400 ° C a été réalisée par **Bernardino et al., (2017)**. Les résultats de l'adsorption ont montré que le meilleur ajustement était obtenu avec le modèle de Freundlich pour les deux colorants (bleu de méthylène et le violet cristallisé), et les résultats de la cinétique d'adsorption sont bien décrits par le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Le rendement d'élimination a atteint 98 et 97% avec le bleu de méthylène et le violet cristallisé, respectivement.

► **Mudyawabikwa et al., (2017)** ont préparé un charbon actif à partir des tiges de tabac par activation chimique à l'aide d'une solution de  $ZnCl_2$ . Le rendement en charbon actif et l'indice d'iode étaient respectivement de 49,43% et 1264,51 mg / g. Le charbon actif avait un point de charge zéro de 5,81 avec une capacité d'adsorption de BM de 123,45 mg / g. Les conditions optimales pour l'adsorption de MB étaient un pH de 6,5 avec une dose d'adsorbant de 0,2 g / 50 ml à 25 ° C. La cinétique d'adsorption de MB est conforme au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, et le modèle de diffusion intra-particule suggérant un mécanisme d'adsorption en deux étapes. Les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption sont bien adaptés par le modèle de Langmuir. Les tiges de tabac peuvent être transformées avec succès en un produit économiquement important.

► **Tan et al., (2008)** ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir de l'écorce de noix de coco, les résultats montrent que le BM s'est adsorbé fortement sur le charbon actif. Les données d'équilibre ont été mieux décrites par le modèle de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 434,78 mg / g à 30 °C. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-deuxième ordre, et l'étude thermodynamique montre que le phénomène d'adsorption est spontané exothermique.

► **Saker et al., (2014)** ont utilisé un adsorbant naturel biodégradable à base de cactus marocain, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène (BM), ils ont montré une élimination remarquable dès les 10 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée; la masse d'adsorbant, le pH et la température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant atteint 61% à pH de solution (9) et à température ambiante. L'étude de l'isotherme

d'adsorption a montré que le model de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur la poudre de Cactus.

► **Hameed et al., (2009)** ont utilisé la tige d'ananas comme adsorbant pour éliminer le colorant basique (BM) de la solution aqueuse par adsorption. Des expériences en batch ont été menées à 30 °C pour étudier les effets de la concentration initiale de bleu de méthylène, du temps de contact, et du pH sur la capacité d'adsorption de colorant. L'isotherme et la cinétique d'adsorption à l'équilibre ont été étudiées. Les résultats expérimentaux ont montré d'une part que l'isotherme d'adsorption est bien ajustée par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 119, 05 mg. g<sup>-1</sup> et d'autre part que la cinétique d'adsorption est bien adaptée au modèle cinétique de pseudo-second ordre.

► **Yao et al., (2010)** ont étudié l'effet de la température sur la capacité l'adsorption du BM par les nanotubes de carbone. Ils ont trouvé que les résultats d'équilibre d'adsorption sont bien adapté au modèle de Langmuir, les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption sont plus proches au modèle cinétique de deuxième ordre.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du BM par les nanotubes de carbone est physique et exothermique.

► Une étude sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de noix en fonction de la taille des particules, la concentration initiale du colorant, la température, le pH et le temps de contact, a été réalisée par **Mehmet Dagan et al., (2009)**. La modélisation des résultats cinétiques expérimentaux par l'utilisation des trois modèles cinétiques; pseudo-premier, pseudo deuxième ordre et le modèle de diffusion intra particulaire, a montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre est mieux que les autres modèles, et l'adsorption de BM sur la coquille de noix était contrôlée par la diffusion intra particulaire. Les résultats ont aussi montré que l'adsorption de BM sur les particules de coquille de noix est un processus endothermique rapide.

► **Betina Royer et al., (2009)** ont utilisé la coquille de pin Brésilienne sous forme naturelle (CP), et traité par l'acide sulfurique(CPS), comme adsorbants pour éliminer le bleu de méthylène dans l'eau. Ils ont observé que le traitement chimique sur (PC) a augmenté la surface spécifique, le volume des pores et le diamètre moyen des pores de l'adsorbant. L'effet du temps d'agitation, du dosage de l'adsorbant et du pH sur la capacité d'adsorption ont été étudiés. Le temps de contact requis pour obtenir l'équilibre d'adsorption était de 6 h pour PC, et 4 h pour PCS à 25 °C. Des modèles cinétiques ont été utilisés pour ajuster les résultats expérimentaux d'adsorption, et le meilleur ajustement était le modèle cinétique Avrami (ordre fractionnaire), et la capacité maximale d'adsorption était de 252 et 529 mg g<sup>-1</sup> pour PC et PCS, respectivement. Les données d'équilibre ont été adaptées aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson.

► **Hameed et al., (2009)** ont étudié le potentiel de la pelure d'ail, pour éliminer le BM de la solution aqueuse dans un procédé discontinu. Les expériences ont été effectuées en fonction du temps de contact, de la concentration initiale du BM (25-200 mg / L), du pH (4-12) et de la température (303, 313 et 323 K). Les isothermes d'adsorption ont été modélisées avec les modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin. Les résultats sont bien adaptés au modèle de Freundlich. Ils ont trouvés que les capacités d'adsorption maximales étaient de 82,64 ; 123,45 et 142,86 mg / g à 303, 313 et 323 K, respectivement. Les données cinétiques ont été analysées à l'aide des modèles de pseudo premier ordre et pseudo-second ordre. Les résultats indiquent que la pelure d'ail pourrait être un alternatif adsorbant peu coûteux utilisé pour l'élimination des colorants.

► **Hameed et al., (2008)** ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur les déchets de coque de noix qui est un déchet agricole disponible en grande quantité en Malaisie. Des expériences en mode discontinu ont été réalisées à 30 °C pour étudier les effets du pH et de la concentration initiale du BM. Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant trois modèles: Langmuir, Freundlich et Temkin. Les isothermes d'équilibre étaient bien décrites par le modèle de

Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximal de 70,92 mg. g<sup>-1</sup> à 30 °C. La cinétique d'adsorption peut être bien décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

► Des expériences ont été menées, par **Oliveira et al., (2008)** pour étudier le potentiel d'adsorption de BM sur l'écorce du café. L'effet de la température, du pH, du dosage du biosorbant et du temps de contact sur l'élimination du BM ont été étudiés. Les données expérimentales d'équilibre d'adsorption ont été ajustées aux modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption a été ajustée aux modèles cinétiques de premier et du deuxième ordre, le modèle de second ordre fournit la meilleure description de la cinétique d'adsorption de BM sur l'écorce de café. Les variations de pH n'ont pas eu d'effet significatif sur l'élimination du BM. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique. Les résultats de ce travail ont démontré que les cosses du café est un bon adsorbant pour l'élimination des colorants.

► **Sharmeen et al., (2014)** ont trouvé que l'adsorption de BM sur l'écorce d'eucalyptus brute (*Eucalyptus sheathiana*) est maximale a un pH égal 7,4 est augmentait avec l'élévation de la température. Les études cinétiques ont montré que le processus d'adsorption de BM a suivi le modèle de pseudo-deuxième ordre. Les résultats d'équilibre d'adsorption ont été bien adaptés par le modèle de Langmuir, avec une capacité maximale de 204,08 mg/g.

► Les travaux réalisés par **Kok et al., (2016)** ont permis d'étudier l'élimination de BM des eaux usées par la Cellulose Microcristalline comme adsorbant. L'effet du pH, du temps de contact, de la concentration initiale d'adsorbât, et la température a été étudié. L'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo deuxième ordre est meilleur par rapport aux autres modèles. Les résultats de l'isotherme d'adsorption sont bien adapté au modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption  $q_{\max} = 4,95 \text{mg.g}^{-1}$ . L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du BM sur la Cellulose Microcristalline est un phénomène physique spontané exothermique.

► **Ekrami et al. (2015)** ont préparé un charbon actif à partir du déchet du coton et l'ont utilisé comme adsorbant pour éliminer le BM des solutions aqueuses. Des études d'adsorption en batch ont été effectuées et l'effet du pH, la concentration initiale de colorant et le temps de contact sur la capacité d'adsorption a été étudié. Ils ont trouvé que les résultats d'équilibre obtenus sont bien adaptés au modèle de Langmuir, avec une capacité maximale d'adsorption de 344,82 mg.g<sup>-1</sup>, les données cinétiques expérimentales se sont avérées conformes au pseudo-second ordre avec une bonne corrélation, et les paramètres thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption était spontané endothermique.

► La préparation d'un charbon actif à partir de Ficus Carica Bast (FCBAC) et sa capacité d'adsorption de BM a été réalisé par **Pathania et al., (2013)**. Des expériences ont été menées pour étudier l'adsorption de bleu de méthylène par FCBAC en batch. L'influence de divers facteurs expérimentaux tels que le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le dosage de l'adsorbant, la température et le pH de la solution ont été étudiés. Les résultats ont montrés que la capacité maximale d'adsorption a été atteinte à pH égal à 7,8. Les données d'équilibre ont été bien ajustées par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption  $q_{\max} = 47,64\text{mg/g}$ , et les paramètres thermodynamiques ont montré que l'adsorption de BM sur (FCBAC) est spontané et endothermique.

#### **I.4.2. L'adsorption du rouge Congo**

► **Seyed Masoud et al., (2019)** ont étudié l'adsorption du RC sur les nanoparticules de ZnO. Les nano composites préparés sont caractérisés par DRX, MET, IRTF, MEB et EDX. Des expériences en mode discontinu ont été réalisées pour étudier le temps de contact, la température et le dosage de l'adsorbant. Les résultats obtenus montrent que les conditions optimales d'adsorption sont un temps de contact de 50 min, une température de 55 ° C et un dosage d'adsorbant de 9 mg. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

► L'adsorption du rouge Congo sur  $\text{Mg-Al-CO}_3$  préparé par la méthode hydrothermale, à l'aide d'ultrasons a été effectuée par **Weike et al., (2019)**. Les effets du temps de contact, de la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, et de la température sur la capacité d'adsorption ont été réalisés. Les résultats ont montré que ; La capacité maximale d'adsorption est de 934,43 mg / g avec un rendement d'adsorption supérieur à 90%. Le processus d'adsorption obéit au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, et l'isotherme d'adsorption est adaptée par le modèle de Langmuir. L'adsorbant était facilement régénéré par une calcination, avec un taux d'adsorption du RC supérieur à 60% après trois cycles.

◆ **Jiajin Zhang et al., (2018)**, ont préparé des Nano sphères de  $\text{SiO}_2$  modifiées par ZnO par une méthode d'imprégnation humide et les ont utilisés comme des adsorbants pour l'élimination du RC dans l'eau. Le processus d'adsorption, y compris la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption, et les facteurs qui ont affecté l'adsorption, ont été étudiés. Les résultats ont montré que le processus d'élimination du RC par ZnO /  $\text{SiO}_2$  est bien décrit par l'équation du pseudo-deuxième ordre, et par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 83 mg / g à 30 ° C.

◆ **Ziane et al., (2018)** ont étudié l'adsorption du réactif noire 5 ( $\text{RN}_5$ ), et le rouge Congo dans des solutions simples, et binaires par la dolomite traitée à 900 °C. Les résultats ont montré que le  $\text{RN}_5$  est mieux adsorbé dans les solutions simples que dans les solutions binaires, Tandis que le RC est mieux adsorbé dans les solutions binaires que dans les solutions simples. La cinétique d'adsorption du rouge Congo et du  $\text{RN}_5$  sur la dolomite modifiée, est suivie par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les capacités maximales d'adsorption du RC et le  $\text{RN}_5$  sur la dolomite modifiée, sont 229.18 et 72.32 mg/g respectivement.

◆ **Shaban et al., (2017)**, ont étudié l'adsorption du rouge Congo, du bleu de méthylène, et du chrome sur le silicate de magnésium naturel (serpentine). Les propriétés d'adsorption de la

serpentine ont été explorées en fonction du temps de contact, du dosage de la serpentine, de la concentration initiale, et du pH initial.

Les résultats expérimentaux ont révélé que le temps d'équilibre pour l'adsorption du Rouge Congo, du bleu de méthylène et des ions Cr (VI) est atteint après 180 min, 240 min et 480 min, respectivement. Le processus d'adsorption de tous les polluants examinés est une adsorption chimique, représenté par un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. La modélisation de l'adsorption du BM et du Cr (VI) a été décrite comme une monocouche et bien adapté au modèle de Langmuir, par contre l'adsorption du rouge Congo s'est produite sous une forme multicouche et s'est bien adaptée au modèle de Freundlich. Les milieux basiques sont prometteurs pour l'élimination du bleu de méthylène, tandis que les milieux acides sont mieux pour l'adsorption du rouge Congo et le Cr (VI). L'étude thermodynamiques a montrée que l'adsorption du BM est un processus endothermique, tandis que l'adsorption du RC et du Cr (VI) sont des phénomènes exothermiques. La capacité maximale d'adsorption du rouge Congo, bleu méthylène, et du chrome est ; 93,45 ; 58,48 ; et 76,33mg/g respectivement.

◆ **Venkata et al., (2017)** ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour l'adsorption du RC en batch à partir d'une solution aqueuse. Les conditions optimales pour l'élimination du RC ont été déterminées par l'étude des variables opérationnelles à savoir le pH, la dose d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du RC et la température. Les résultats obtenus ont montré que le meilleur ajustement a été réalisé avec le modèle de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 181,1 mg. g<sup>-1</sup>. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption suivait un modèle de pseudo-deuxième ordre. Les expériences de désorption ont été réalisées pour explorer la possibilité de régénérer l'adsorbant. Le meilleur agent de désorption était NaOH (0,1 M) avec un rendement de récupération de 94%. Les paramètres thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption était spontané et endothermique.



♦ **Guiza et al., (2017)** ont étudié la cinétique d'adsorption du rouge du Congo sur une argile naturelle en vue de la conception d'un adsorbant industriel. L'effet de certains paramètres comme la concentration initiale, la dose de l'adsorbant, et la granulométrie de la bentonite a été étudié. Ils ont trouvés que le temps d'équilibre d'adsorption est de 30 minutes et que le rendement d'adsorption est supérieur à 90 % pour une concentration initiale du RC de 250 mg/l, une vitesse d'agitation 700 tr / min et un diamètre moyen des particules de 0,45 mm.

♦ **Elaziouti Abdelkader et al., (2016)** ont préparé des nanoparticules SnO<sub>2</sub> par une méthode sol-gel. Le SnO<sub>2</sub> préparé a été caractérisé par différentes techniques telles que l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse, la diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage. Des expériences en Batch ont été réalisées pour étudier la cinétique d'adsorption du rouge Congo, en tant que polluant, sur SnO<sub>2</sub>. L'effet de la variation des paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale du RC, et la dose d'adsorbant sur le processus d'adsorption a été étudié. Les résultats ont montré que SnO<sub>2</sub> a une cristallinité élevée avec une structure de rutile tétragonale et une taille de particule moyenne d'environ 13-23 nm. L'échantillon non traité SnO<sub>2</sub> a montré un rendement d'adsorption du RC élevé (84,41%) après 60 minutes de temps de contact, ce qui était 2 fois plus que celui traitée à 450 °C. Les résultats cinétiques expérimentaux étaient corrélés avec le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$ . Les résultats de l'isotherme d'adsorption ont montré que le modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement que le modèle de Freundlich, avec une capacité maximale d'adsorption du rouge Congo de 48,32 mg/g.

♦ **Xia et al., (2014)** ont utilisé le Nano-CaO comme adsorbant pour l'élimination du rouge Congo des eaux usées et ont comparé la capacité maximale d'adsorption avec celle du CaO commerciale. Les résultats expérimentaux ont montré que le pH, la force ionique et la température ont joués un rôle important sur la capacité d'adsorption du RC sur le CaO. L'efficacité du Nano-CaO pour l'adsorption du RC est supérieure à celle du CaO commerciale

dans un temps plus court, avec une capacité d'adsorption maximale égale à 357,14mg/g sur le Nano-CaO, et 238,66mg/g sur le CaO commerciale.

♦ **Ponnusamy et al., (2013)** ont préparé un adsorbant à faible cout à partir de la coquille de noix de cajou, est l'ont utilisé pour l'élimination du RC des eaux usées. Cette étude a montré clairement que les valeurs optimales du pH, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale du colorant, du temps de contact et de la température sont de 3,2 ; 24,76 g / L ; 20 mg / L ; 67 min et 30 °C pour l'élimination complète du colorant rouge Congo respectivement.

♦ **Mahapatra et al., (2013)** ont synthétisé des nano composites à partir d'oxyde de fer et d'oxyde d'aluminium ( $Fe_2O_3-Al_2O_3$ ) par une méthode hydro thermique, ils les ont utilisés comme adsorbants pour l'élimination du rouge Congo des eaux usées. L'effet du pH, du temps de contact, et de la concentration initiale d'adsorbât sur la quantité du rouge Congo adsorbée a été étudié. Les résultats expérimentaux ont montré que le pH optimal pour l'élimination maximale du rouge Congo dans toutes les phases des nano composites a été trouvé égal à 7. La capacité d'adsorption du RC sur les nano composites (fritté à 500 ° C) a augmenté avec l'augmentation du temps de contact, et l'équilibre d'adsorption est atteint après 15 minutes. Les résultats cinétiques sont bien adaptés par le modèle de deuxième ordre. La capacité maximale d'adsorption du rouge Congo sur les nano composites est de 480 mg.g<sup>-1</sup>.

♦ L'adsorption du rouge Congo sur des cendres volantes riches en calcium a été effectuée par **Bilal Acemioglu (2004)**. Les effets du temps de contact, de la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, et de la température sur la capacité d'adsorption ont montré que ; la quantité de colorant adsorbé par les cendres augmentait avec l'augmentation de la concentration et de la température, et diminuait légèrement avec l'augmentation du pH. Le rendement de l'adsorption était compris entre 93 et 98% dans les conditions étudiées. Le processus d'adsorption obéit au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, et l'isotherme d'adsorption est adaptée par le modèle de Freundlich et le modèle Dubinin-Radushkevich. Le

processus d'adsorption était spontanée endothermique, et la désorption était de 29,18% en présence de HCl (0,1 N) et de 47,21% en présence de CH<sub>3</sub>COOH (50% v / v) ce qui montre que l'adsorption du rouge Congo sur les cendres volantes riches en calcium est une chimisorption.

#### I.4.3. L'adsorption du Nickel

**Abdel-Moneum et al., (2019)** ont utilisé des noyons de dattes pour préparer du charbon actif granulaire. Des expériences en Batch ont été menées pour étudier les effets de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en adsorbât, la température, et la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du nickel. Les résultats montrés que ; La capacité maximale d'adsorption était de 201 mg / g. Le processus d'adsorption obéit au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, et l'isotherme d'adsorption est adaptée par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

- Une étude sur l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur les surfaces d'oxyde de graphène (OG) brute et modifiée par la glycine (OG-G) a été réalisée par **Najafi et al., (2015)**. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption du nickel sur (OG) diminuait, avec l'augmentation de la température, mais elle augmentait sur (OG-G). Les modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées. L'adsorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur (OG) était bien ajustée au modèle de Langmuir, tandis que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> sur la (OG-G) s'est avérée être en bon accord avec le modèle d'isotherme de Freundlich. La capacité maximale d'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur (OG) et (OG-G) était 38.61, et 36,63 mg/g à 50min du temps de contact, à la température de 25 °C et à pH égal à 6.

- **Bulut et al., (2012)** ont utilisé la *Bacillus subtilis* comme adsorbant pour l'élimination du Ni<sup>2+</sup> de solution aqueuse. Des expériences en Batch ont été menées pour étudier les effets de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en adsorbât (25 à 200

mg/ l), la température (298 à 318 K), et la dose d'adsorbant (0,05 à 0,4 g) sur la capacité d'adsorption du nickel. L'isotherme et la cinétique d'adsorption à l'équilibre ont été également étudiées. Les données expérimentales à l'équilibre ont été analysées par les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les données cinétiques obtenues avec différentes concentrations et températures initiales ont été analysées à l'aide d'équations de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra particulaire. Les résultats ont montré que ;

L'équilibre d'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur (B.S) a été atteint après 150 minutes. La quantité de Ni<sup>2+</sup> adsorbée est augmentée avec l'augmentation de la température. Les données d'équilibre ont été mieux décrites par le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. L'adsorption du Ni<sup>2+</sup> suit une cinétique du deuxième ordre.

• **Demiral et al., (2010)** ont étudié les résidus de bois en tant que précurseur pour la production du charbon actif poreux par voie chimique traité par des solutions de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce traitement est suivi d'une pyrolyse à 800 ou 900°C sous un courant d'azote. Après la carbonisation, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée. Les résultats ont montré que les surfaces spécifiques des charbons actifs préparés sont 1579 et 1596 m<sup>2</sup> / g, et le volume total des pores est de 0,8859 et 0,8296 cm<sup>3</sup> / g pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> respectivement. Cette étude a montré que le bois est un bon précurseur pour la production du charbon actif.

• **Guo et al., (2016)** ont utilisé des phragmites australiennes pour préparer du charbon actif granulaire à l'aide de l'acide phosphorique (AP), et de phosphates d'ammonium (PA) à 500 °C.

Les résultats expérimentaux ont montré que ;

- Le charbon actif préparé par l'acide phosphorique présentait des valeurs beaucoup plus élevées de la surface spécifique (894,5 m<sup>2</sup> / g), et du volume total des pores (1,108 cm<sup>3</sup> / g) que celles du charbon actif préparé par les phosphates d'ammonium (<500 m<sup>2</sup> / g et <0,3 cm<sup>3</sup> / g).

- les CA – PA présentaient des capacités de sorption des ions de métaux lourds plus élevées que le CA – AP en raison de la microporosité bien développée et des groupes amino abondants.
  - La capacité maximale d'adsorption du Nickel sur CA-AP et CA-PA était 22,88 et 34,04 mg/g respectivement.
  - Dans cette étude les propriétés physicochimiques, et la chimie de surface des charbons préparés ont joué un rôle important dans la sorption des ions métalliques.
- Le comportement d'adsorption du Nickel sur le charbon actif préparé à partir des tiges de lotus par activation chimique par  $H_3PO_4$  a été étudié par **Huang et al., (2011)**. L'adsorbant préparé s'est révélé avoir une structure poreuse d'une surface de  $1220 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Les résultats d'adsorption ont révélé que la vitesse d'élimination du  $Ni^{2+}$  sur le charbon préparé était rapide. Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a bien répondu aux données cinétiques ( $R_2 = 0,999$ ). Les isothermes d'adsorption du  $Ni^{2+}$  sur le charbon ont été bien décrites par Langmuir et la capacité maximale d'adsorption était de  $31,45 \text{ mg} / \text{g}$ . Les paramètres thermodynamiques suggèrent la spontanéité et la nature endothermique du processus d'adsorption.

### Conclusion

Cette recherche bibliographique a montré que l'adsorption est l'une des méthodes les plus importantes de traitement des eaux usées; elle est basée sur l'utilisation du charbon actif comme adsorbant en raison de ses excellentes propriétés d'adsorption. Cependant, en raison du coût élevé de ce matériau, les scientifiques cherchent d'autres adsorbants à faible coût pour éliminer les polluants des eaux. Les recherches se concentrent actuellement sur la valorisation des déchets agricoles et de la biomasse pour un développement durable. L'étude de l'adsorption en batch concernant le BM, le RC, et le Nickel a été étudiée par beaucoup de laboratoires de recherche, mais l'étude d'adsorption de ces polluants sur colonne à lit fixe n'a pas été très étudiée.

# **Chapitre II : Préparation et caractérisation des adsorbants utilisés**

---

**Introduction**

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la préparation de nos adsorbants ; le choix de ceux-ci est basé sur le fait qu'ils soient d'origine naturelle, car l'idée essentielle de ce travail est de valoriser des produits issus de la biomasse, pour rester dans le cadre général du développement durable.

Notre choix est alors porté sur une Algue rouge, abondante sur les cotes de Jijel et qui jusqu'à présent est restée inconnue et non caractérisée, c'est une algue nommée *Corallina Elongata*, l'autre déchet de la biomasse est la pomme de pin à partir de laquelle on a préparé des charbons actifs en utilisant différents traitements.

Après l'étape de la préparation, nous avons procédé à la caractérisation des adsorbants en utilisant différentes techniques telles que l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour mieux définir les caractéristiques morphologiques de nos adsorbants.

Il est à noter que la majorité des techniques de caractérisations utilisées appartiennent au laboratoire d'étude des matériaux à l'université Sabanci en Turquie.

**II.1. Préparation des adsorbants****II.1.1. Préparation du charbon actif**

Un charbon actif est toujours préparé à partir d'une matière première riche en carbone, La pomme de pin utilisée dans cette étude est collectée au niveau de la région de Tassoust wilaya de Jijel dans l'est de l'Algérie au mois de Mai. La matière première est lavée plusieurs fois avec de l'eau du robinet, pour éliminer les poussières adhérentes et les impuretés jusqu'à ce que l'eau devienne claire, puis elle est rincée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à une température de

105 ° C pendant 24 heures, ensuite broyée et tamisée. A la fin nous avons sélectionné la fraction ayant une taille de particules comprise entre 80 et 100  $\mu\text{m}$ . Le broyat retenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

À partir de la poudre de la pomme de pin, on a préparé plusieurs charbons actifs par voie physique et/ ou chimique dont les détails sont résumés dans le tableau II.1.

### **a. Activation chimique**

La poudre de la pomme de pin, est imprégnée dans une solution aqueuse de  $\text{ZnCl}_2$  (1N), à un rapport massique égale à 1g d'agent activant / 1g d'adsorbant, la température de la solution est maintenue constante à  $T=110^\circ\text{C}$ , avec un reflux total des vapeurs pendant 2h.

Après le refroidissement, l'adsorbant imprégné est séparé par filtration. Les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant jusqu'à neutralisation du pH de la solution.

L'étape finale consiste à sécher l'adsorbant préparé à  $110^\circ\text{C}$ , jusqu'à un poids constant.

Ensuite conserver dans des boîtes en verre jusqu'à leurs utilisations.

### **b. Activation physique**

La poudre de la pomme naturelle est imprégné dans un four tubulaire à des différentes températures pendant deux heurs sous débit d'azote ( $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à ;

►  $550^\circ\text{C}$  (**P550**).

►  $800^\circ\text{C}$  (**P800**).

Enfin une descente libre en température jusqu'à la température ambiante sous débit d'azote.

### **c. Activation combinée ( $\text{P}_{\text{Zn}550}$ )**

Le charbon préparé par vois chimique est imprégné dans un four tubulaire à  $550^\circ\text{C}$  pendant deux heurs sous débit d'azote de 50 ml/min, Enfin une descente libre en température jusqu'à la température ambiante sous débit d'azote.



Tableau II.1. Protocoles expérimentaux de préparation des charbons actifs

Pomme de pin / Lavée-Broyée / Séchée à l'étuve à 105°C /La fraction 0.08-0.1mm.		
Activation chimique	Activation physique	Activation combinée
- En présence de : $X_{Zn}=1$ , à 110°C pendant 2h ; ( <b>P<sub>Zn</sub></b> )	♦ à 800°C pendant 2h sous débit de N <sub>2</sub> égale 50 ml/min ( <b>P800</b> ). ♦ à 550°C pendant 2h sous débit de N <sub>2</sub> égale 50 ml/min ( <b>P550</b> ).	- En présence de : $X_{Zn}=1$ , à 550°C (vitesse de chauffage 10°C / min) pendant 2h sous débit de N <sub>2</sub> (50ml/min). - Laisser refroidir sous débit faible de N <sub>2</sub> ; ( <b>P<sub>Zn550</sub></b> )

**NB :**  $X_{Zn}$  est le rapport d'imprégnation ; avec :  $X_{Zn}$ = masse du ZnCl<sub>2</sub> / masse du précurseur.

### II.1.2. Préparation de l'algue rouge *Corallina Elongata*

L'algue naturelle *Corallina Elongata* (CEN) utilisée dans cette étude, a été prélevée au niveau des côtes ouest de la région de Jijel au mois de Mai.

L'algue est lavée plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que le sel NaCl jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire, ensuite elle est rincée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à une température de 105° C.

Après le broyage, l'échantillon est séché encore une fois à l'étuve, puis tamisé grâce à une pile de tamis de différentes ouvertures de mailles, on a pris la fraction ayant une granulométrie comprise entre 80 et 100 µm.

Nous avons testé, l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales de cette algue rouge, et nous avons choisi de la traiter à 900°C dans un four tubulaire pendant 2h, la température a été choisie à partir des résultats de l'analyse thermique, l'échantillon ainsi obtenu est noté (CE900), la figure II.1 résume les différentes étapes de traitement ;

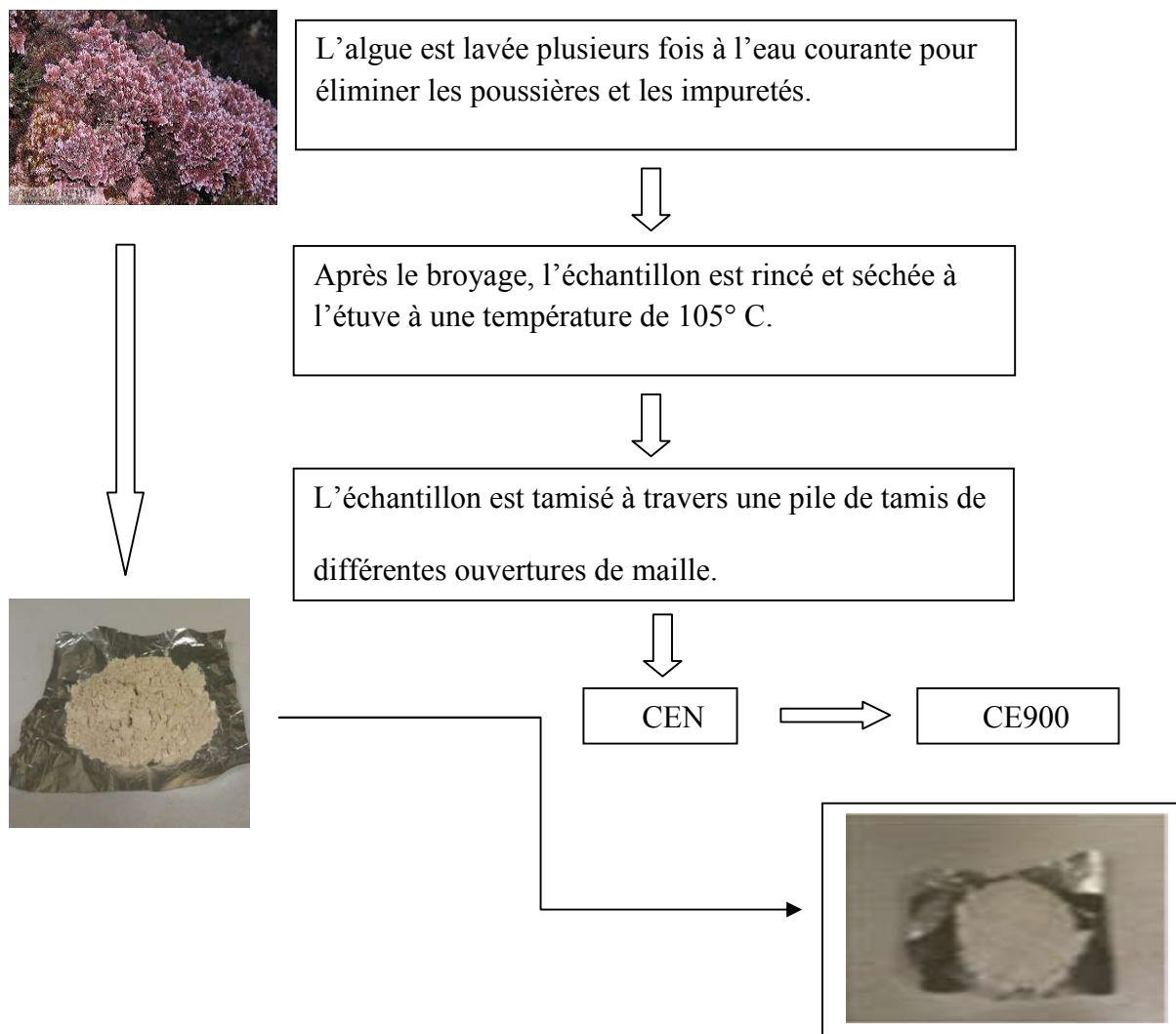


Figure II.1. Préparation de CEN et CE900

## II.2. Méthodes de caractérisation des adsorbants

### II.2.1. L'analyse thermique (ATD, ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique donnant la perte de masse absolue en fonction de la température. Le matériau a été analysé par un appareil NETZSCH STA 449 C (Université Sabanci), sous atmosphère d'azote (50 ml/min) et un intervalle de température qui s'étend de 30 à 1000 °C.

### II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Est une technique qualitative qui permet d'identifier les structures cristallines. Les expériences de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre D8

Advanced Bruker AXS 9 (Université Sabanci) avec un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  équipé d'un monochromateur en graphite. Les données ont été recueillies dans la gamme  $2\theta$  de 10 à 80 ° avec un pas de 0,03 ° et un temps de deux secondes par étape.

### **II.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Est une technique de caractérisation qualitative qui permet d'identifier les groupements fonctionnels, et les liaisons développées au cours de la préparation des adsorbants. La caractérisation de notre adsorbant a été réalisée à l'aide de l'appareil FTIR SHIMADZU 84005 (Université de Jijel), les spectres IRTF ont été balayés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est un outil puissant d'observation des surfaces. Les images de MEB peuvent être facilement associées à des microanalyses et cartographies élémentaires obtenues par spectrométrie des rayons X. Elles se prêtent facilement à la numérisation et au traitement des images. Notre adsorbant a été caractérisé par le microscope électronique à balayage sur un instrument JEOL JSM-6010LV (Université Sabanci).

### **II.2.5. Surface spécifique**

Afin de déterminer la surface spécifique, Un analyseur automatique pour contrôler l'adsorption de gaz, QUANTACHROME (Université Sabanci) est utilisé. Pour déterminer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K, l'échantillon a été dégazé pendant au moins trois (03) heures. La surface spécifique de l'adsorbant a été déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

## **II.3. Résultats et discussion**

### **II.3.1. Charbon actif**

#### **a- Analyse thermique**

L'analyse thermique de la matière première, c'est-à-dire un échantillon de la pomme de pin, est présenté sur la figure II.2.

On remarque que l'échantillon traité entre la température ambiante et 1000 °C présente différentes pertes de masse, néanmoins il reste une quantité de (27%) après le traitement à 1000 °C ce qui montre que le précurseur possède un caractère organique.

Concernant les pertes de masse, on note que la première perte se situe aux alentours de 110°C accompagnée d'un pic endothermique, elle correspond alors à la perte d'eau physiquement adsorbée. La deuxième perte (64%) commence à 250 °C et s'accompagne de trois pics endothermiques ; le premier pic à 254 °C et le deuxième à 386 °C peuvent être attribués à la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose, tandis que le dernier à 525 °C peut être attribué à la formation des couches de type graphitique aléatoires (Soles and Elder 1981). On remarque qu'il n'y a pas de perte de masse après 700 °C.

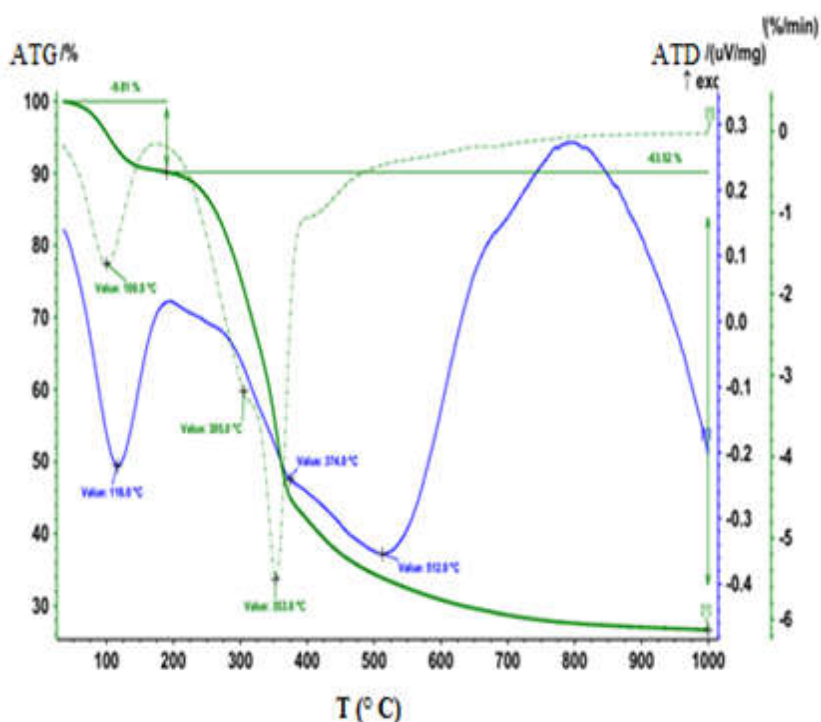


Figure II.2. ATD et ATG du précurseur

### b- Surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques, obtenues par la méthode de BET, des différents charbons actifs obtenus par différentes méthodes de traitement de la matière première ainsi que

la valeur de la surface spécifique du matériau avant le traitement sont données dans le tableau II.2 où on remarque que ;

Le matériau de base a une surface spécifique ( $24 \text{ m}^2/\text{g}$ ) très faible par rapport aux charbons obtenus, en utilisant un traitement thermique, la valeur augmente jusqu'à une valeur de  $313 \text{ m}^2/\text{g}$  pour un traitement à  $550^\circ\text{C}$ , elle atteint la valeur de  $633,52 \text{ m}^2/\text{g}$ , avec l'augmentation de la température jusqu'à  $800^\circ \text{C}$ . Le traitement chimique avec le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  permet d'obtenir une valeur de  $364 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique du charbon actif P800 préparé à  $800^\circ \text{C}$  sous azote est plus grande que la surface des autres charbons actifs, et cela nous a conduits à réaliser le reste de l'étude avec P800.

**Tableau II.2.** Résultats de la BET des charbons actifs préparés

Charbon actif	surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Précurseur	24
$\text{P}_{\text{Zn}550}$	373
$\text{P}_{\text{Zn}}$	364
<b>P800</b>	<b>633,51</b>
P550	313

Il est important de porter des commentaires sur l'isotherme d'adsorption/ désorption de l'azote  $\text{N}_2$  sur P800 représentée sur la figure II.3 ;

A partir de cette figure et selon la classification de l'Union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC), on constate que l'échantillon présente un mélange d'isothermes de type I et de type IV avec une boucle d'hystérésis de type  $\text{H}_4$  indiquant un aspect méso poreux du matériau avec certains micropores.

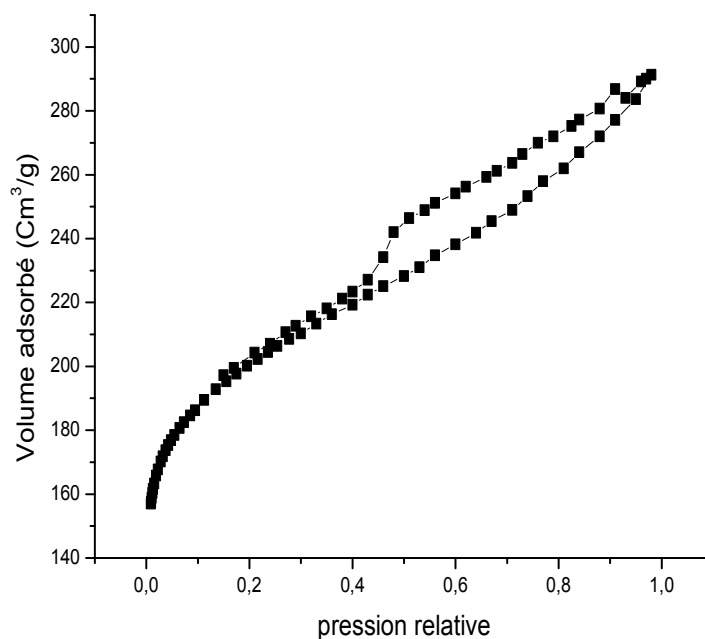


Figure II.3. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur P800

### c- Spectroscopie infrarouge

Sur la figure II.4 sont présentés les spectres infrarouges du charbon actif P800 et du précurseur, on remarque que les deux spectres sont analogues et présentent les mêmes caractéristiques avec quelques modifications de l'intensité des bandes. On constate alors ; Une bande à  $3420\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles (Abbasizadeh et al., 2013 ; Ba-Abbad et al., 2012), la bande spectrale observée à  $2926\text{ cm}^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation  $\text{CH}_n$ , dues notamment à C-CH et C- $\text{CH}_2$  (Sen et al., 2012). La bande à  $2250\text{ cm}^{-1}$  est liée aux groupes alkyles C = C (Aljeboree et al., 2014). Le pic à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est lié à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle aromatique (Daood et al., 2012 ; Yagub et al., 2013). Les pics apparaissant à  $1440$  et  $1280\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'étirement C-N avec une vibration d'amine et C-O du groupement carboxylique d'un acide (Ofomaja et al., 2009 ; Daood et al., 2012 ; Yagub et al., 2013). La bande  $1068\text{ cm}^{-1}$  est liée à l'étirement C-C-, et enfin la bande à  $600\text{ cm}^{-1}$  liée à la déformation C-H. On note que

les mêmes résultats Infrarouge de la pomme du pin ont été trouvés par (Argun et al. 2008 ; Ofomaja et al. 2009 ; Mahmoodi et al. 2011 ; Daood et al. 2012 ; Yagub et al. 2013).

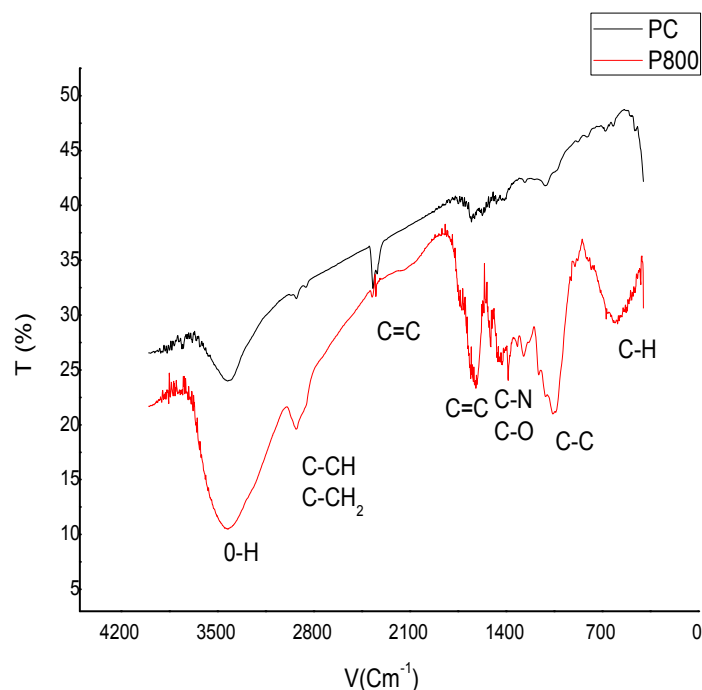


Figure II.4. Spectres IR du précurseur et P800

#### d- Microscopie Électronique à Balayage

La figure II.5 représente les images MEB du matériau initial et du charbon actif P800, On peut constater une croissance de la porosité on passant du Pin brute (PN) au Pin active (P800), ou le PN a une surface homogène, par contre P800 a une surface poreuse hétérogène et ceci est confirmé par les résultats BET. Donc Le processus d'activation physique a permis de créer une grande surface spécifique avec des pores hétérogènes de différentes tailles inférieures à 100 nm, à la surface du notre charbon actif P800.

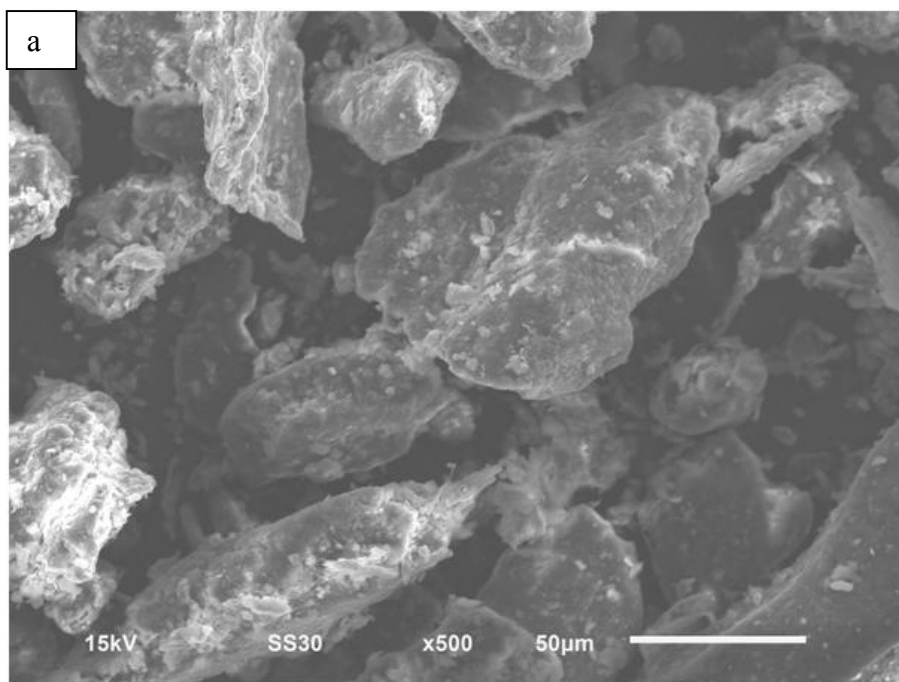


Figure II.5.a. MEB du précurseur



Figure II.5.a. MEB du charbon P800



**II.2.3. Algue rouge *Corallina Elongata*****a- Analyse thermique**

Les résultats concernant l'analyse thermique (ATD et ATG) de l'algue naturelle sont représentés sur la figure II.6, qui montre que l'échantillon traité entre la température ambiante et 1000°C présente différentes pertes de masse, néanmoins il reste une quantité importante (50%) de la matière après son traitement à 1000°C ce qui montre qu'elle a un caractère minérale.

On remarque alors trois pertes de masse ;

La première perte de masse se situe aux alentours de 110°C accompagnée d'un pic endothermique, ce qui correspond à la perte d'eau physiquement adsorbée, la deuxième perte s'effectue à 450°C et elle est liée à l'eau chimiquement adsorbée,

la troisième perte, la plus importante (43%), se situe entre 650°C et 800°C, elle est accompagnée d'un pic endothermique, et correspond à la décomposition du carbonate de calcium avec libération de CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante :



Sur la figure II.7, on constate qu'après la température de disparition de CO<sub>2</sub>, la masse reste inchangée sans aucun pic ce qui prouve que la totalité du carbonate de calcium est transformée en (CaO et MgO) avec la disparition de tout le CO<sub>2</sub>.

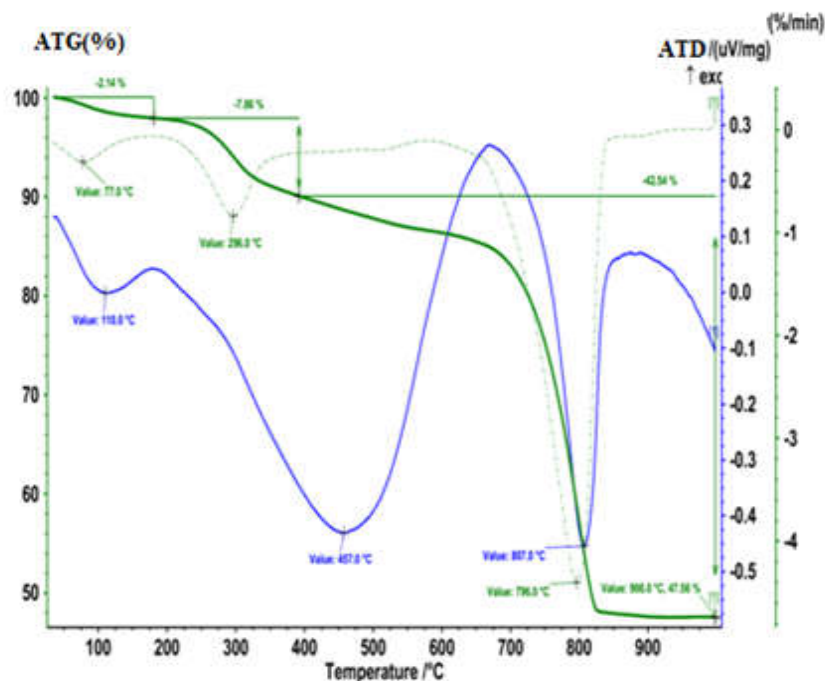


Figure II.6. ATD and ATG de l'algue Corallina Elongata.

### b- Diffraction des Rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X de l'algue Corallina Elongata présentés dans la figure II.7.b, montrent que tous les pics du spectre, coïncident avec ceux de la calcite ( $\text{Ca, MgCO}_3$  (JCPDS 43-0697)). Cette phase est indexée dans le système trigonal avec le groupe d'espace R-3c (n° 167) et les paramètres de maille suivants :  $a=4,942$  et  $b=16,85\text{\AA}$ .

Les résultats de la diffraction prouvent que l'algue Corallina Elongata a un caractère minéral et elle est une bonne source de carbonate de calcium, donc elle ne peut pas être un précurseur pour la préparation de charbon actif, de ce fait on va l'utiliser comme adsorbant sous sa forme naturelle et traitée à une température élevée.

Après traitement à  $900^\circ\text{C}$ , l'algue sous forme de Calcite s'est transformée en CaO et MgO tel que le montre le spectre DRX de la figure II.6.B, Cette identification a été déterminée à partir de la phase (FCPDS 43-1001).

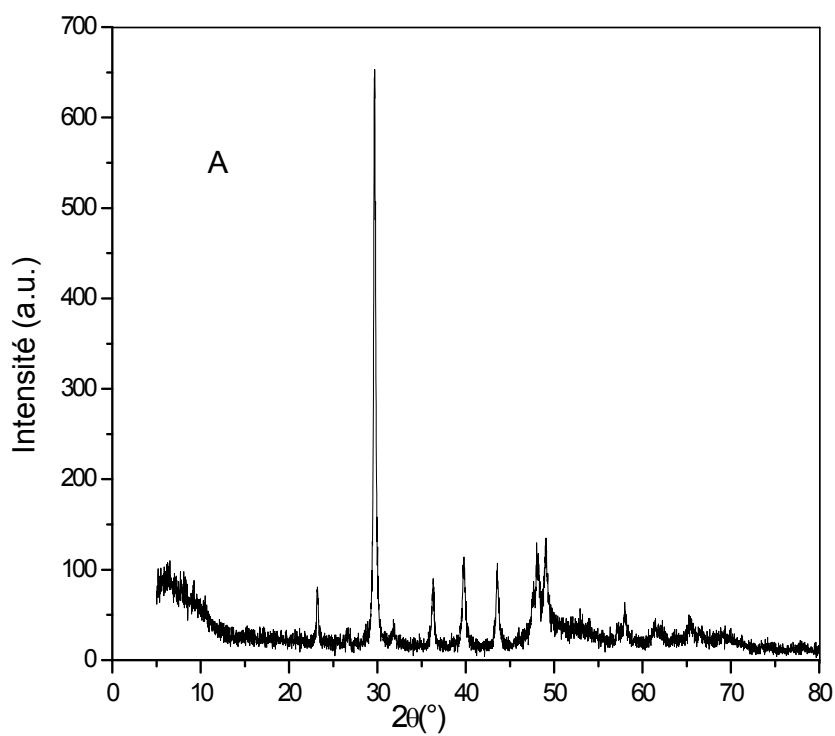


Figure II.7.A DRX du Corallina Elongata

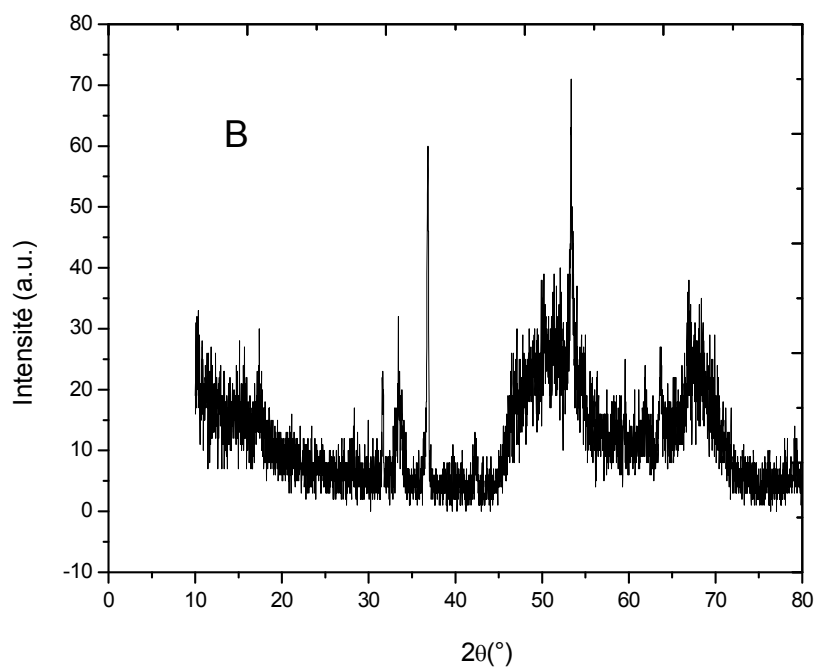


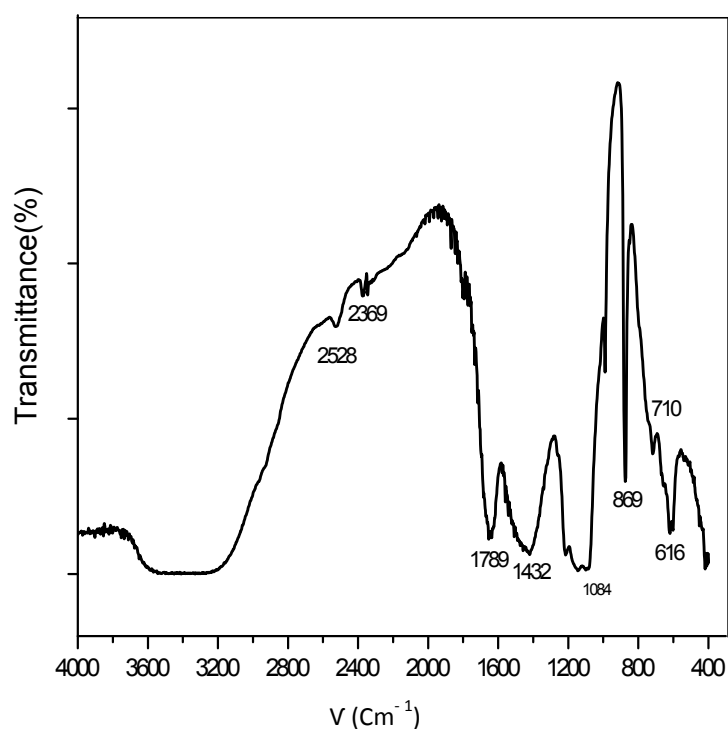
Figure II.7.B DRX du CE900

### c- Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été déterminés pour l'algue à l'état naturel et pour l'algue traitée thermiquement à 900°C.

Sur la figure II.8, est présenté le spectre infrarouge de l'algue naturelle, On remarque que les résultats de cette méthode d'analyse corroborent avec l'analyse Thermique et la diffraction des rayons X ainsi que l'analyse élémentaire EDX.

Le spectre infrarouge confirme alors que l'algue est constituée principalement de carbonate de calcium dont les bandes caractéristiques sont situées à 1432, 1789, 1084, 869 et 710  $\text{cm}^{-1}$  et qui correspondent aux différents modes de vibration des liaisons de la molécule de carbonate de calcium. D'autres bandes se situent à 616  $\text{cm}^{-1}$  et à 1150 $\text{cm}^{-1}$  et elles caractérisent les ions sulfates. Généralement, l'existence des liaisons constitue un point positif pour l'adsorption, elles témoignent de la richesse de la surface en sites actifs.



**Figure II.8.** Spectre IR de la Carollina Elongata

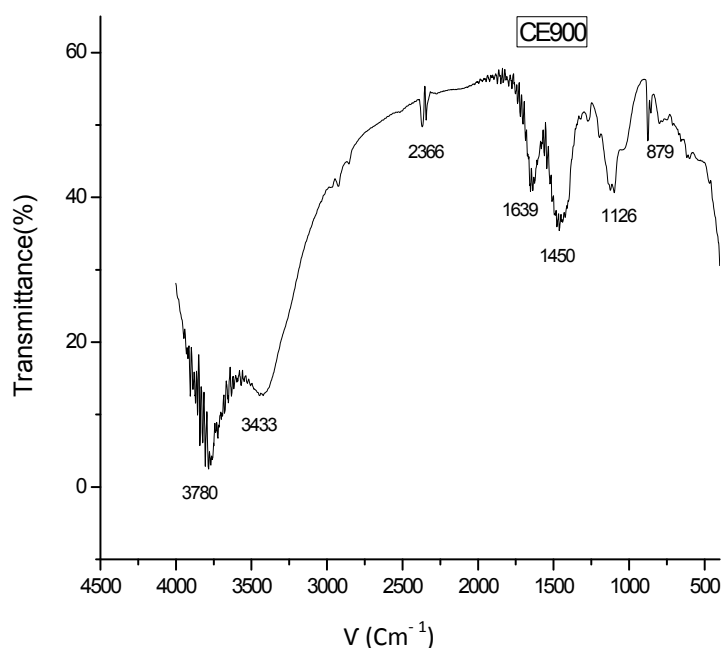
Le spectre Infrarouge de l'algue traitée à 900°C (figure II.9.) montre ;

L'existence d'une bande à 3780  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison O-H (**Park al., 2002**).

Les bandes à 3433  $\text{cm}^{-1}$  et à 1639  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux bandes d'élongation de l'eau adsorbée à la surface du CE900 (**Xie et al., 2006**).

La bande à 1126 liée à la liaison S-O (**Miguel et al., 2009**), les bandes à 2366, 1450 et 796  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux trois modes de vibration d'élongation différents des liaisons C-O (**Miguel et al., 2009**).

Des petites bandes aux entre 500 et 550  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux liaisons Ca-O, et Mg-O (**Mirghiasi et al., 2014**)



**Figure II.9.** Spectre IR de l'algue traitée

#### d- Surface spécifique

L'isotherme d'adsorption/ désorption de l'azote  $\text{N}_2$  sur l'algue naturelle est représentés sur la figure II.10 ;

On constate, selon la classification de l'Union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC), que l'isotherme d'adsorption/ désorption du N<sub>2</sub> sur la *Carollina Elongata* est de type 3 ce qui signifie que le matériau a des macropores. Les résultats BET donnent une surface spécifique de 10,23 m<sup>2</sup>/g, et un volume total des pores égal 0,027 cm<sup>3</sup>/g.

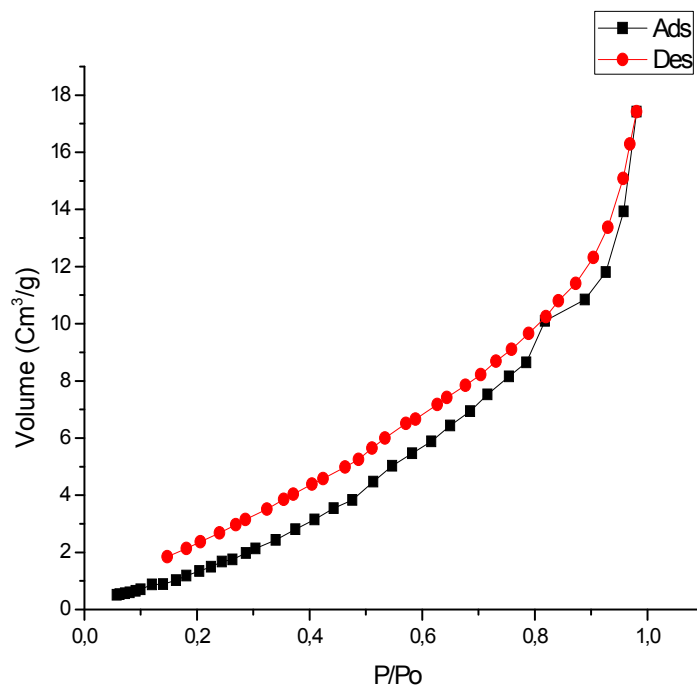


Figure II. 10. Isotherme d'adsorption/ Désorption du N<sub>2</sub> sur la *Corallina Elongata*

### e- Analyse chimique élémentaire

Selon les résultats présentés sur la figure II.11, l'algue *Corallina Elongata* contient une grande partie en Calcium, carbone, magnésium et Oxygène ce qui confirme encore une fois que l'algue est essentiellement une calcite contenant du magnésium, on peut constater aussi l'existence d'autres éléments en traces, tels que le silicium, le potassium, le soufre ce qui permet de dire qu'il y a des sulfates.

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau 4 montrent que la *Corallina Elongata* possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 47,95%, suivi par le calcium 36,25% et du carbone avec 11,44 %.

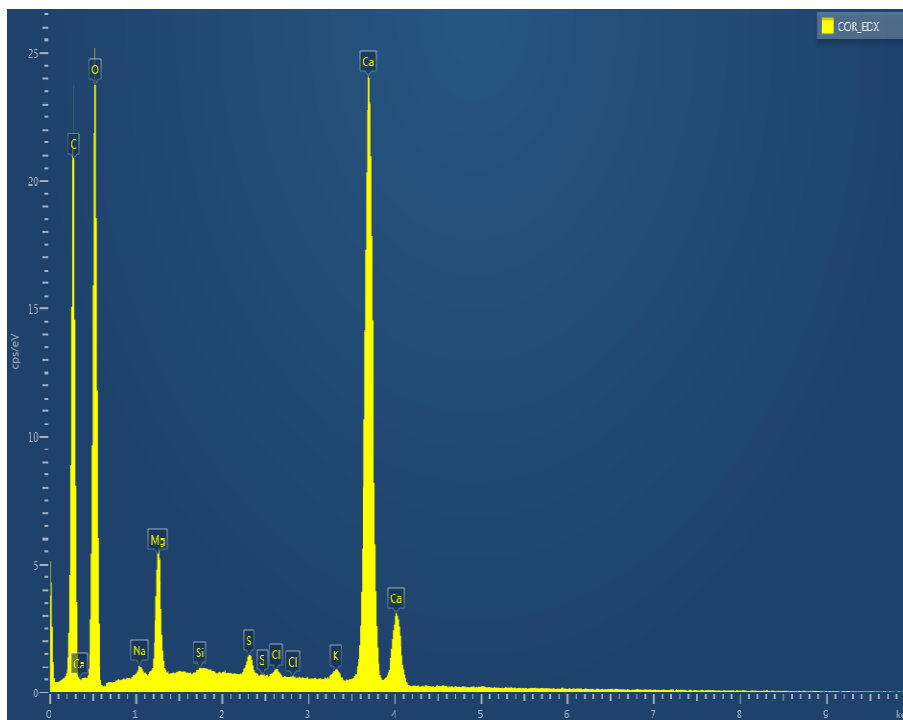


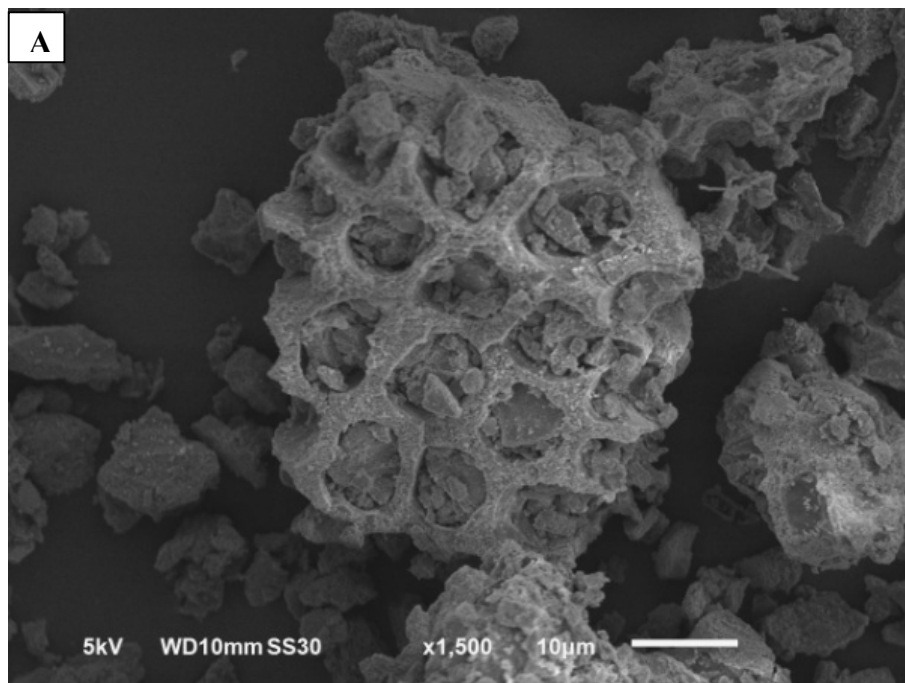
Figure II.11. L'analyse chimique de Corallina Elongata

Table II.3. Analyse chimique de Corallina Elongata

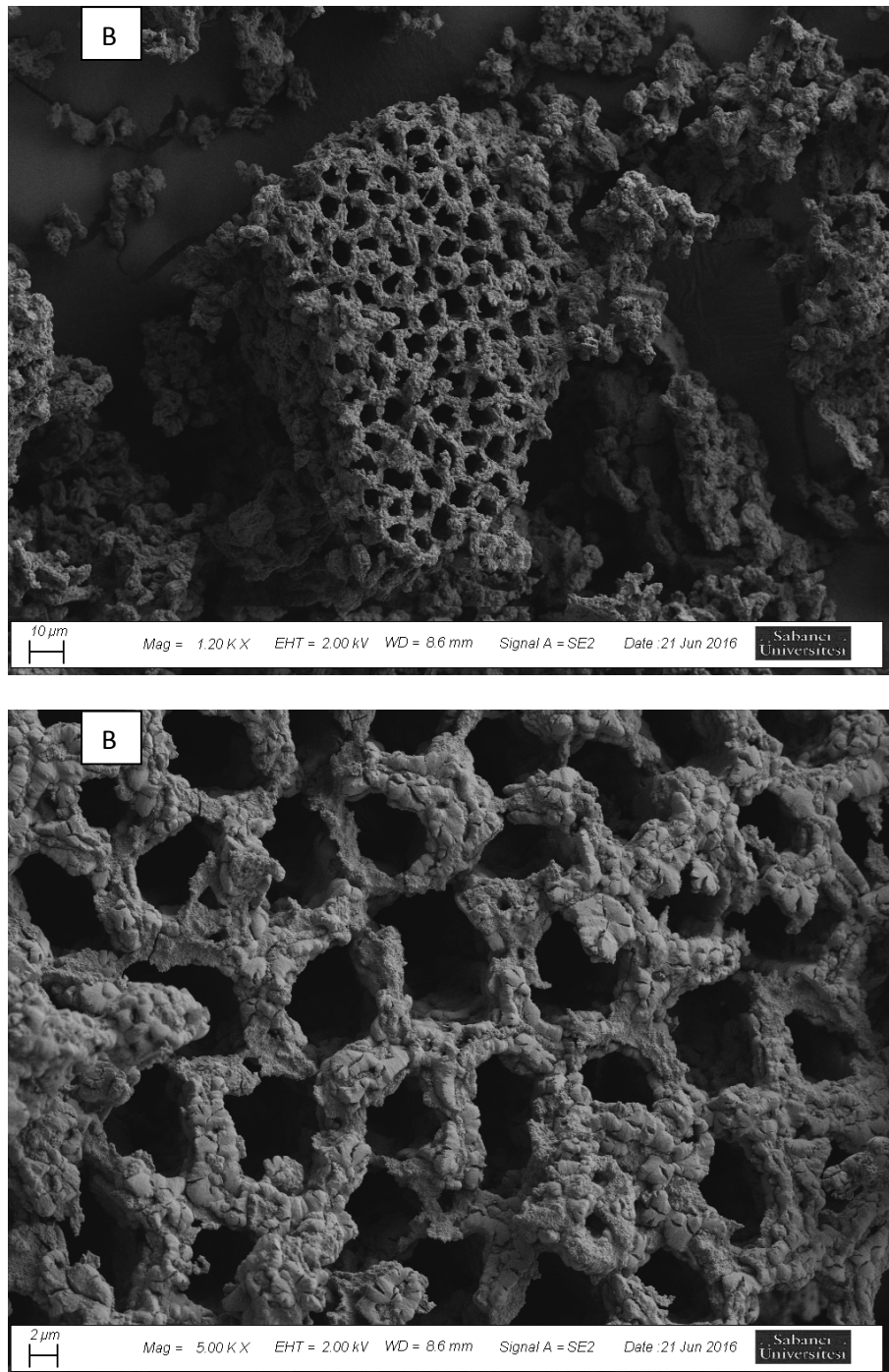
Éléments	Mass %
O	47.82
C	11.44
Na	0.36
Mg	3.62
Si	0.09
S	0.69
Cl	0.29
K	0.55
Ca	36,25
Total	100.00

**f- Microscopie électronique à balayage**

Les images de la microscopie (figure II.12.a) montrent l'aspect général des grains de l'algue naturelle, qui ont une taille moyenne de 50 $\mu$ m, et au niveau du grain on peut distinguer des pores de formes homogène et très ordonnée avec une taille de 5 $\mu$ m ce qui confirme les résultats de l'isotherme d'adsorption. Après le traitement thermique (Figure II.12.b), on remarque qu'il y a des changements importants sur la morphologie de la surface de l'algue brute, ou il a une création très importante des nouveaux pores due à la décarbonatation du (Ca, Mg) CO<sub>3</sub>. Le CO<sub>2</sub> libéré conduit à une structure plus poreuse (**Ziane et al. 2017**).







**Figure II.12.** Images MEB de l'algue naturelle (A) et traitée (B)

## Conclusion

L'utilisation des méthodes de caractérisations est très importante pour identifier les caractéristiques de nos matériaux. Les résultats obtenues montrent que l'algue *Corallina Elongata* à l'état naturelle et traitée thermiquement à 900°C, ainsi que le charbon actif préparé à

partir de la pomme de pin présentent des propriétés intéressantes pour être utilisés dans le domaine de traitement des eaux polluées par des métaux lourds ou par des colorants, se qui fera l'objet du chapitre 3.

## **Chapitre III : Rétention des colorants Synthétiques et du Nickel**

---

## Introduction

Dans ce chapitre on a étudié le phénomène de la rétention de trois polluants, un colorant basique qui est le bleu de méthylène (BM), le colorant acide le rouge Congo (RC) et le métal lourd  $Ni^{2+}$  par les différents adsorbants préparés, nous avons alors procédé comme suit :

- Le charbon actif préparé à partir de la pomme de pin par pyrolyse sous une atmosphère inerte d'azote P800 et qui a été choisi parmi les autres pour ces caractéristiques telles que sa surface spécifique, sa porosité et les sites de sa surface, a été appliqué pour l'élimination du BM et du RC en solutions aqueuses en mode discontinu (en batch).
- L'algue naturelle *Corallina elongata* (CEN) a été testée pour la rétention des trois polluants cités ci-dessus en mode discontinu.
- L'algue traitée thermiquement à 900 °C (CE900) a été utilisée pour l'élimination de  $Ni^{2+}$  et RC en mode batch.
- A partir de l'algue CE900 utilisée pour l'élimination de  $Ni^{2+}$ , nous avons obtenu une boue CE900-Ni, qui a été testée pour l'élimination de RC en mode discontinu.
- Enfin, on a tenté de réaliser la rétention du RC sur l'algue traitée thermiquement en mode continu sur lit fixe.

Les tests expérimentaux ont débuté par l'étude cinétique qui permet de déterminer le temps de contact, suivie par une étude paramétrique pour mettre en évidence l'effet des différents facteurs (pH, température, concentration initiale...etc.) sur le procédé d'élimination.

Une modélisation des différents résultats a été effectuée permettant d'une part de comprendre les mécanismes contrôlant les différents phénomènes et d'autre part de déterminer les quantités optimales de polluants éliminés et de comparer ainsi l'efficacité de nos adsorbants avec ceux d'autres travaux.

Il est à noter que tous les adsorbants ont été testés pour les trois polluants, mais l'affinité parfois était très faible sinon nulle, donc on n'a présenté que les résultats où cette affinité était appréciable.

### **III.1. Adsorption du BM et RC sur P800**

#### **III.1.1. Préparation des adsorbats**

Les adsorbats utilisées sont deux colorants l'un cationiques (Bleu de méthylène) et l'autre anionique (Rouge Congo) leur caractéristique sont citées dans le chapitre II.

Une solution mère à une concentration de 1 g /l, des adsorbats utilisés, a été préparée par la dissolution de 1g du BM ou du RC dans 1litre d'eau distillée, les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de cette solution mère.

#### **III.1.2. Tests d'adsorption**

Pour les tests d'adsorption en batch, on a d'abord étudié la cinétique d'adsorption, en suivant la quantité adsorbée par notre adsorbant en fonction du temps, ce qui nous a permis de déterminer le temps d'équilibre, ensuite on a procédé à la détermination de l'isotherme d'adsorption de la manière suivante :

Dans des flacons en verre fermés, on place une masse fixe d'adsorbant, on y ajoute un volume des colorants de concentration connue, on met le mélange à une agitation constante pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique. Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. Après la centrifugation du mélange (adsorbant-adsorbât), la solution a été analysée sur l'UV visible en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu UV-1601 (université de Jijel) et en mesurant l'absorption du surnageant à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du polluant (497, et 664 nm pour le Rouge Congo et le bleu de méthylène respective). La concentration en polluants résiduel  $C_e$  est déterminée à partir des courbe d'étalonnages déterminée au préalable (Figure III.1 ; III.2 ; et III.3) :

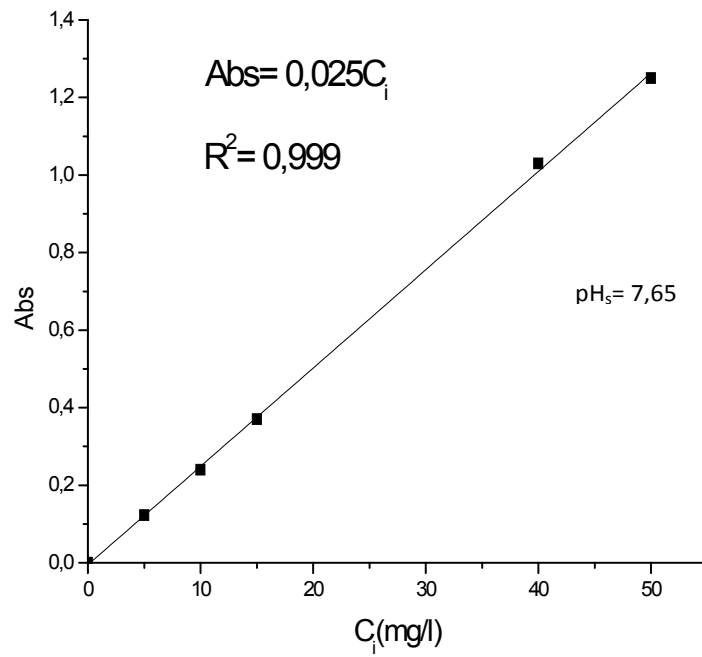


Figure III.1 courbe d'étalonnage de RC

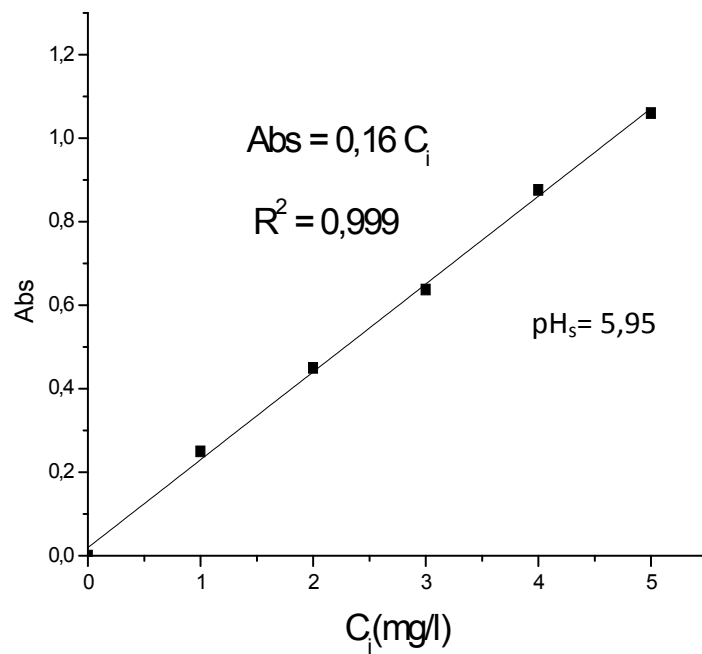


Figure III.2 courbe d'étalonnage de BM

Le rendement d'adsorption R% du polluant et sa quantité adsorbée  $q_t$  est calculé respectivement par les équations suivantes :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (11)$$

Où :

R%: rendement d'adsorption.

$q_e$ : quantité adsorbée (mg/g).

$C_0$ : concentration initial (mg/l).

$C_e$ : concentration résiduel des polluants après adsorption (mg/l).

$C_t$ : concentration des polluants à un moment connue.

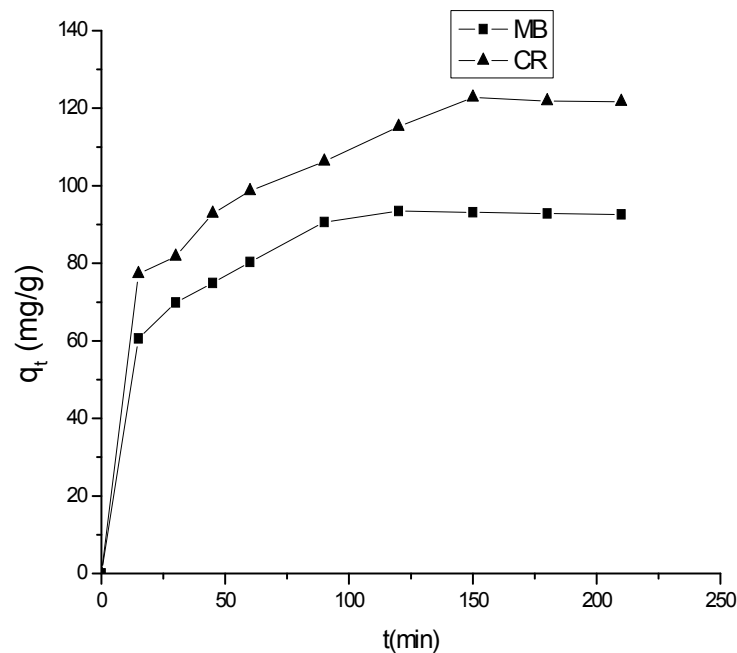
V : volume des polluants (0.05 l).

### III.1.3. Effet du temps de contact

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbât choisi (MB et RC) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre caractérisé par le temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.3 à partir de laquelle on peut faire les remarques suivantes :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 150 min et 90 min, avec une adsorption maximale de 121 mg/g, et 93,17 mg/g avec le MB et CR respectivement.
- Le taux d'adsorption de BM sur P800 est le plus élevé à tout instant de contact.
- La différence dans le temps d'équilibre d'adsorption entre le BM et le RC peut être due aux différentes forces électrostatiques entre les molécules des colorants et la charge de surface de P800.

• Les résultats de la cinétique ont montré que l'adsorption du BM et du RC sur P800 suivait un processus en trois étapes ; d'abord une adsorption initiale rapide, due à l'utilisation instantanée des sites actifs les plus facilement disponibles sur la surface de l'adsorbant. ensuite l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant et enfin l'atteinte de l'équilibre (**Kunar et al., 2007 ; Hameed et al., 2009 ; Afroze et al., 2016**).



**Figure III.3.** Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du RC sur P800  
( $C_i = 50\text{mg/l}$ ,  $V_s = 50\text{ml}$ ,  $\text{pH}_{\text{BM}} = 5.95$ ,  $\text{pH}_{\text{RC}} = 7.65$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Ads}} = 20\text{mg}$ ,  $W = 250\text{tr/min}$ )

#### III.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour mieux décrire la cinétique d'adsorption des deux colorants sur P800, nous avons utilisé les modèles cinétiques de pseudo premier ordre (équation 12), pseudo deuxième ordre (équation 13) ; et le modèle de la diffusion intra particule (équation 14) (**Lagergren, 1898 ; Ho et McKay,**



2000) ;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (12)$$

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min)

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (13)$$

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

La figure III.4 de la linéarisation du modèle de premier ordre montre que le modèle cinétique de pseudo premier ordre n'est pas applicable avec les deux colorants puisque les valeurs estimées de  $q_e$  théoriques ont donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales avec des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,68$  pour le BM et  $0,88$  pour le RC, ce qui indique une mauvaise corrélation. Par contre la figure III.5 de la linéarisation du modèle de pseudo deuxième ordre montre que le modèle cinétique du deuxième ordre est applicable avec les deux colorants puisque les valeurs estimées de  $q_e$  théoriques sont plus proches aux valeurs expérimentales avec de très bons coefficients de corrélation, ( $R^2 = 0,999$  pour le BM et  $0,99$  pour le RC), tel qu'il est montré sur le tableau III.

Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de BM sur les coquilles de noisette (Doğan et al. 2009), sur les déchets de thé (Udine et al. 2009), et sur le charbon actif préparé à partir de la pomme de pin (Daood et al. 2017).

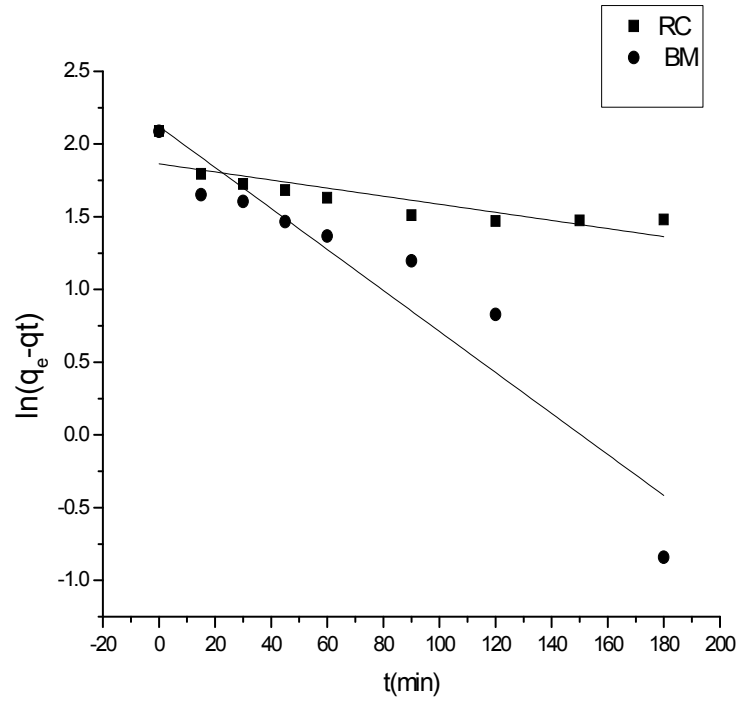


Figure III.4 Modèle d'adsorption du pseudo premier ordre d'adsorption du RC et BM sur P800

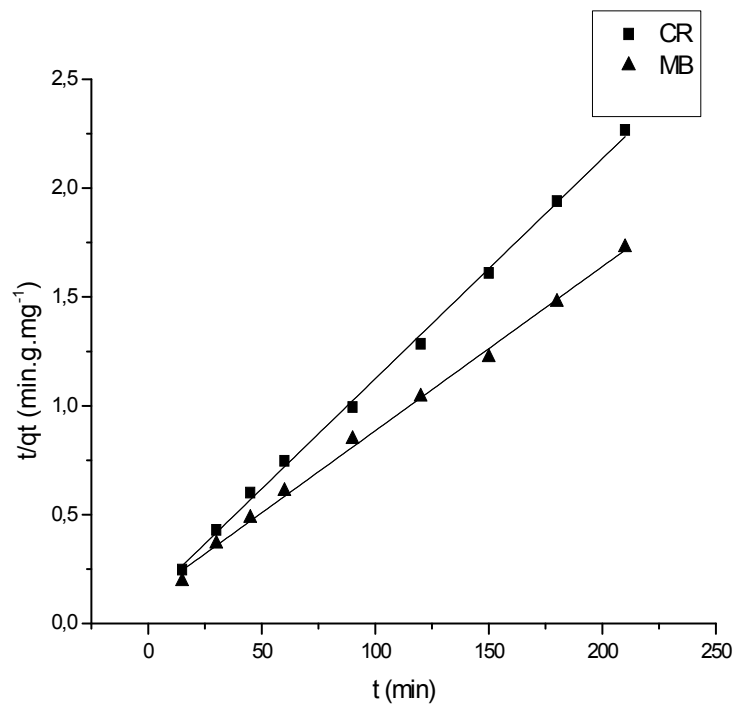


Figure III.5 Modèle d'adsorption du pseudo deuxième ordre d'adsorption du RC et BM sur P800

**Table III.1.** Paramètres du modèle de pseudo deuxième ordre d'adsorption du RC et BM sur P800

Colorants	Pseudo deuxième ordre			
	$q_e$ exp (mg/g)	$q_e$ theo (mg/g)	$k_2$ (g/mg).min <sup>-1</sup>	$R^2$
BM	122.75	133.33	0.0003	0.99
RC	93.47	98.91	0,0005	0,99

En appliquant le modèle de la diffusion intra particulaire représenté par l'équation (14) (**Weber et al. 1963**), on peut connaître les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption,

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (14)$$

$q_t$  : la quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/mg)

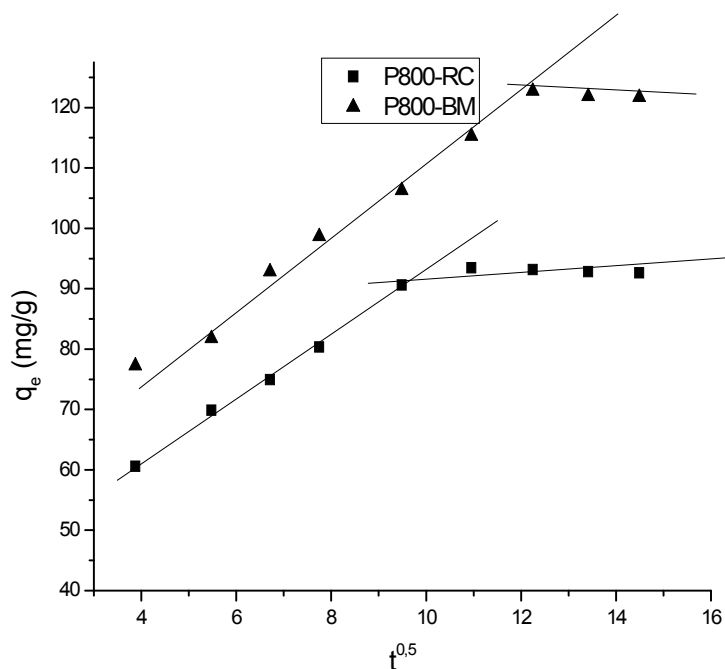
$k_i$  : constante de la diffusion intra particule en (mg/ g.min<sup>1/2</sup>)

$C$  : la valeur de l'épaisseur de la couche limite

$t$  : temps en (min)

La figure III.6 montre que les courbes d'adsorption ne sont pas linéaires dans toute la plage du temps d'adsorption avec les deux colorants, mais peuvent être divisées en deux régions linéaires, justifier par un transfert de matière externe suivi par une diffusion intra particulaire, ce qui signifie que les colorants ont été transportés à la surface externe du P800 par diffusion du film liquide-solide (couche limite entourant les particules) et que la vitesse était très rapide. Après ça, les molécules du colorant sont entrées dans P800 par diffusion intra particulaire à travers les pores, par un processus plus lent (**Dawood et Sen 2012**).

De plus, à partir de la figure III.6, on remarque qu'aucune des courbes ne donne des droites linéaire passant para l'origine  $x = 0$ , Cela indique que la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, mais elle n'est pas la seule étape de contrôle du phénomène d'adsorption des colorants sur P800. Le même phénomène a été observe par (**Wenjie et al. 2011 ; Dawood et al. 2017**).



**Figure III.6** Modèle intra particulaire d'adsorption du RC et BM sur P800

**Table III.2.** Paramètres du modèle intra particulaire d'adsorption du RC et BM sur P800

Colorants	Modèle Intra particulaire			
	$K_{i1}(\text{g/mg min}^{-1/2})$	$C_{i1}$	$K_{i2}(\text{g/mg min}^{-1/2})$	$C_{i2}$
BM	5,66	25	0,47	95,88
RC	7,52	28,74	0,22	128

### III.1.5. Effet du pH initial

Généralement, le pH du milieu représente un paramètre très important ayant une influence significative sur la capacité de fixation des colorants sur les adsorbants. Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée des colorants pour différentes valeurs de pH (3-11), en employant une concentration initiale de 100 mg / l et une quantité de 20 mg de P800 dans 50 ml de solution. Chaque solution est agitée pendant 4h, à une vitesse de 250 tr / min et une température de 25 °C. Le pH est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique à une concentration de

0,1 N ou d'hydroxyde de sodium de concentration 1 N.

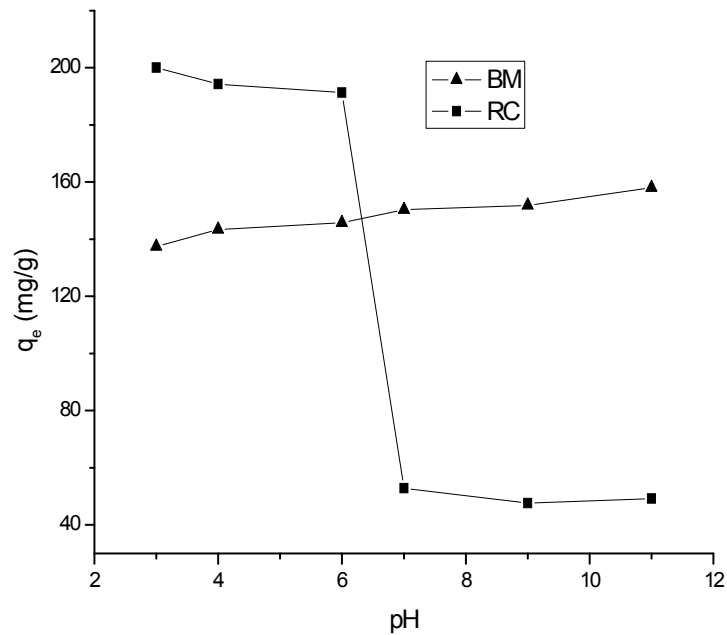
Les résultats de la figure III.7 montrent que la quantité d'adsorption a augmenté de 137 à 157 mg / g pour le BM et a diminué de 200 à 37 mg / g pour le RC, avec une augmentation de la valeur de pH de 3 à 11.

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit ;

◆ Dans le milieu basique où la valeur du pH est supérieure à 7, la charge de la surface de notre charbon est devenue plus négative due à la déprotonation des groupes hydroxyle ( $-OH$ ) et carboxyle ( $-COOH$ ) présentés à la surface du P800 (**Maneerung et al. 2016**).

Ce phénomène favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM (positivement chargés) et la surface du P800 (négativement chargée), par contre, il engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du RC (charge négativement) et la surface de l'adsorbant.

◆ Dans le milieu acide, la surface de notre charbon est chargée positivement, ce qui engendré des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface du P800, en plus il y a une concurrence entre l'ion hydronium ( $H_3O^+$ ) et le BM pour occuper les sites actifs d'adsorbant (**Hameed et al. 2009**). Par contre, elle favorise l'attraction électrostatique entre les anions du RC et la surface du P800 (**Daood et al., 2017**).



**Figure III.7** Effet du pH de la solution sur la quantité d'élimination des colorants  
( $C_i = 100\text{mg/l}$ ,  $V_s = 50\text{ml}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Ads}} = 20\text{mg}$ ,  $W = 250\text{tr/min}$ )

### III.1.6. Isotherme d'adsorption des colorants

Les isothermes d'adsorption sont déterminées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbat et adsorbant.

Les isothermes d'adsorption des colorants sur P800 à température ambiante et pH de solution est représentée sur la figure III.8 ; sur l'axe des abscisses on a la concentration résidentielles dans la solution à l'équilibre  $C_e$  (mol/l) et sur l'axe des ordonnées on représente la quantité adsorbée  $q_e$  en (mg/g), celle-ci a été déterminée par l'équation(14) suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (14)$$

$q_e$  : quantité adsorbée ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$V$  : volume de la solution (l)

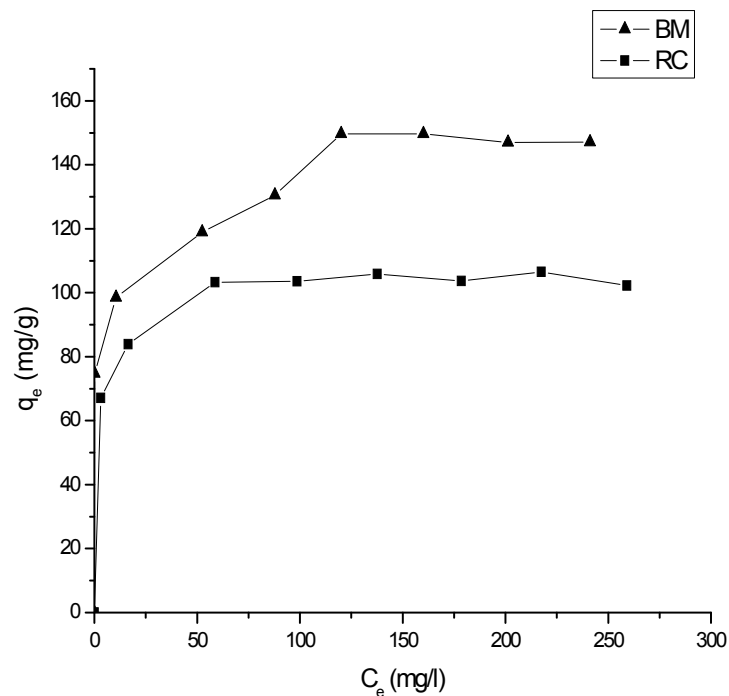
$m$  : masse d'adsorbant (g)

$C_0$  : concentration initial de l'adsorbât (mg/l)

$C_e$  : Concentration résiduelle à l'équilibre de l'adsorbât (mg/l)

D'après la classification de Giles, la figure III.6 montre que les isothermes d'adsorption de BM et du RC sur P800 est de type H, La partie initiale de l'isotherme est asymptotique à l'axe des ordonnées ce qui témoigne des fortes interactions entre les molécules des colorants adsorbées et la surface du P800 (Giles et al. 1960). Elles appartiennent au sous groupe 2 qui stipulent que l'adsorption est en monocouche.

Le rendement d'adsorption étant de 100 et 84% avec le BM et le RC respectivement avec des concentrations initiales égales ou inférieures à 60 mg / l.



**Figure III.8** Isotherme d'adsorption du BM et du RC sur P800

( $V_s = 50$  ml,  $pH_{BM} = 5.95$ ,  $pH_{RC} = 7.65$ ,  $25^\circ C$ ,  $m_{Ads} = 20$  mg,  $W = 250$  tr/min,  $t = 4$ h)

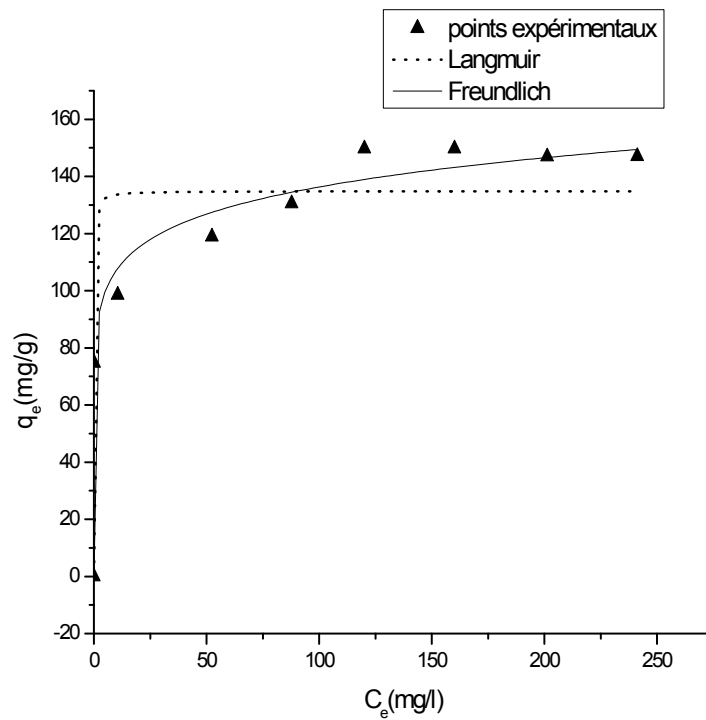
Dans notre travail, les isothermes d'adsorption ont été simulées en appliquant le modèle théorique de Langmuir et le modèle empirique de Freundlich Figure II.10 et II.11.

On remarque que ;

- Les courbes non linéaires du modèles de Freundlich sont plus proches aux courbes expérimentales, pour les deux colorants utilisés, avec des valeurs des coefficients de corrélation

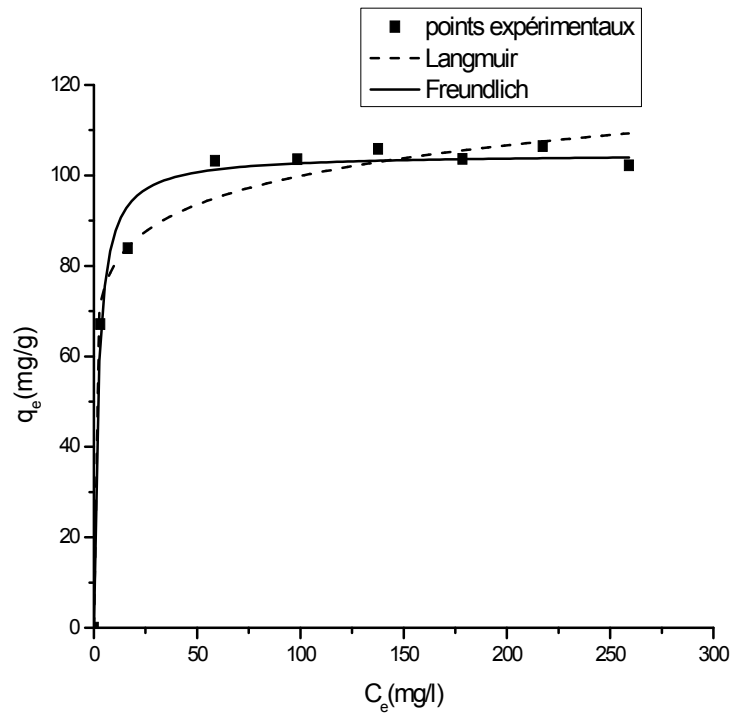
$R^2 > 0,98$  ce qui indique que l'adsorption des colorants sur P800 est vérifiée par le modèle de Freundlich, ce qui suggère que l'adsorption des deux colorants sur P800 se fait en multicouche.

- Les capacités maximales d'adsorption du BM, et du rouge Congo sur P800 sont ; 150 et 111,11  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement.
- Le modèle de Langmuir ne décrit pas l'adsorption des colorants sur P800 comme le montre les figures III.9 et III.10.



**Figure III.9** Modèles non linéaire d'isotherme d'adsorption du BM sur P800





**Figure III.10** Modèles non linéaire d'isotherme d'adsorption du RC sur P800

La capacité d'adsorption expérimentale maximale, les paramètres de Freundlich et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont représentés sur le tableau III.2 suivant :

**Table III.3** Paramètres d'adsorption des modèles de Freundlich

Colorants	Freundlich			$q_{ads, exp} (mg/g)$
	$K_f$	$1/n$	$R^2$	
BM	84,30	10	0,977	150
RC	64,59	10,63	0,98	104

A partir du tableau III.2 on remarque que ;

- La capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène (150mg/g), est plus élevée que celle du rouge Congo (104mg/g).

▪ La valeur du model de Freundlich  $n = 10$  et  $10,52$  pour le BM et le RC respectivement supérieur à 1 indique que l'adsorption est favorable plus importante (Aksas Hamouche 2012).

Les coefficients de corrélation  $R^2$  sont  $0,97$  et  $0,98$  plus proche à l'unité indique que l'adsorption des colorants sur notre charbon P800 est bien adaptée par le modèle de Freundlich.

### III.1.7. Comparaison de l'adsorption du BM et du RC sur P800 à d'autres études de la littérature

La capacité d'adsorption maximale  $q_{\max}$  du BM et du RC sur notre charbon actif a été comparée avec celle d'autres charbons actifs préparés de précurseurs de différentes origines ainsi que d'autres adsorbants. Les résultats sont présentés dans le tableau III.3.

Il apparait clairement que notre P800 a une grande capacité d'adsorption par rapport à d'autres adsorbants.

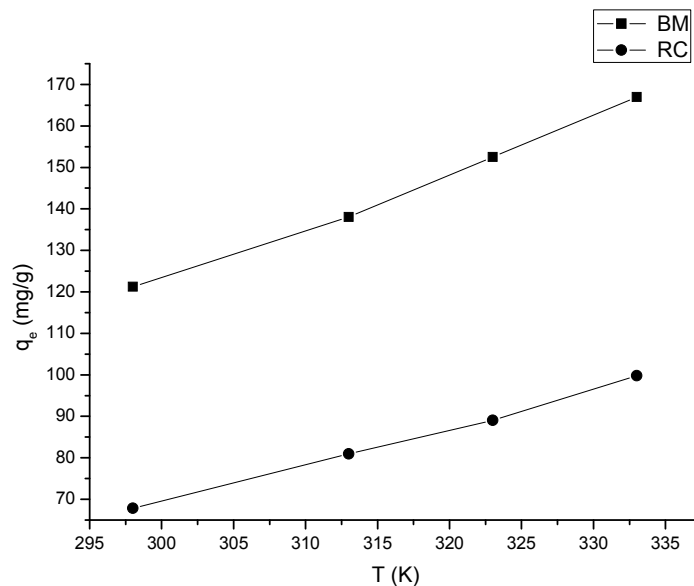
**Table III.4.** Capacité d'adsorption des colorants par différents adsorbants de la littérature

Charbon actif	colorants	$q_{\max}$ (mg/g)	Références
Euphorbia rigida	BM	114.45	(Özgül et al. 2007)
Noyaux de date	BM	42.57	(Mahdi et al. 2017)
tige de palme	BM	128.89	(Alothman et al. 2014)
Ficus	BM	47,62	(Deepak et al. 2013)
noix de coco	BM	62,06	(Assel et al. 2014)
bitume commercial	BM	130,88	(Carina et al. 2017)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanolamellaire	BM	77,39	(Wang et al. 2017)
feuilles de coco	BM	147.1	(Ramlah et al. 2016)
coco	RC	6.7	(Namasivayam et al. 2002)
coquille de crevette	RC	288.2	(Zhou et al 2018)
<b>eP800</b>	<b>MB</b>	<b>150</b>	<b>Cette étude</b>
<b>P800</b>	<b>RC</b>	<b>111</b>	<b>Cette étude</b>

### III.1.8. Étude thermodynamique

Pour étudier le phénomène d'adsorption de BM et de RC sur notre charbon P800, d'un point de vue thermodynamique, nous avons déterminé la capacité d'adsorption des colorants à 4 températures différentes (25, 40, 50, et 60°C), les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11.

La figure III.12 montre que la quantité adsorbée de BM a augmenté de 120 à 166 mg / g et de 69,81 à 99,79 mg / g avec le RC avec l'augmentation de la température de 298 à 333 K. Ce phénomène, laisse supposer que la réaction de surface est endothermique.



**Figure III.11** Effet de la température sur l'adsorption du BM et RC par P800

(C<sub>i</sub>= 100mg/l, V<sub>s</sub>= 50ml, pH solution, m<sub>Ads</sub>= 20mg, W= 250tr/min, t= 3h)

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur P800 tels que l'énergie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (Karagoz et al., 2008; Pehlivan et Arslan 2007):

$$\ln(1000 K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (17)$$

Où  $K_d$  est le coefficient de distribution d'adsorption, les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé linéaire de  $\ln(1000 K_d)$  en fonction de  $(1/T)$  respectivement (figure III.12). Ces valeurs ont été utilisées pour calculer  $\Delta G$  (Bhattacharya et al., 2005) ;

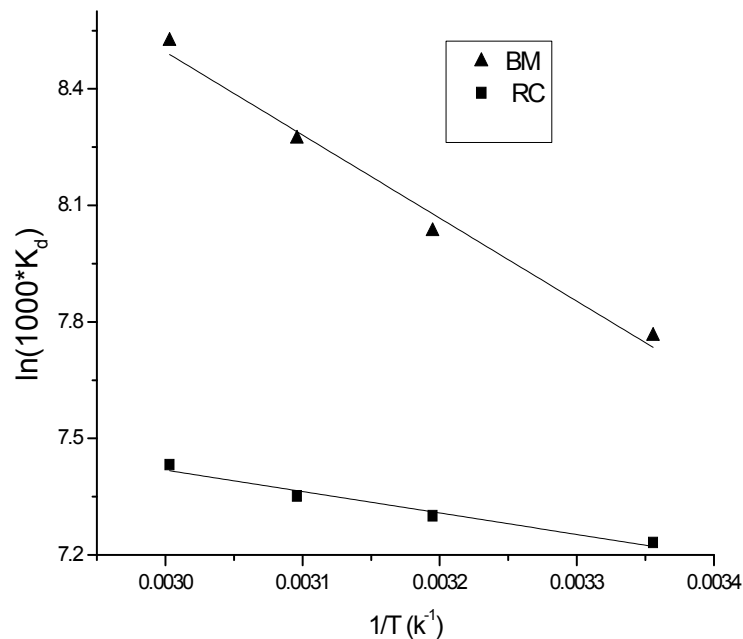


Figure III.12  $\ln(1000 \cdot K_d)$  en fonction de  $1/T$

Le tableau III.4 donne les valeurs de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ). Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent une adsorption spontanée des colorants sur la surface du P800 (Ramlah et al., 2016).

La valeur positive de  $\Delta H$  indique que l'adsorption est un phénomène endothermique, et la valeur négative de  $\Delta S$  indique que l'ordre de distribution des molécules sur l'adsorbant est augmentée par rapport à celui dans la solution (Tay et al., 2012). Une valeur de  $\Delta H < 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  indique que le phénomène d'adsorption est physique réversible (Chairunisa et al., 2016).

**Tableau III.5** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM et RC sur P800

Coloran	T (K)	$q_e$ (mg/g)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
BM	298	120,42	-19.19	17.76	0.12
	313	137,34	-19.81		
	323	151,92	-21.05		
	333	166,46	-22.29		
RC	298	89	-7,18	7,72	0,07
	313	93	-7,93		
	323	96	-8,43		
	333	100,8	-8,93		

### III.2. Adsorption du MB et RC sur l'algue brute et traitée

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la biosorption des colorants le BM et le RC sur l'algue rouge *Corallina elongata*, qui est très abondante à l'est algérien. Cette biomasse a été utilisée à l'état brut (CEN) et traitée thermiquement à 900°C (CE900).

La préparation des échantillons et la procédure de l'adsorption ont été déjà décrites précédemment (**partie 2 Chapitre II**).

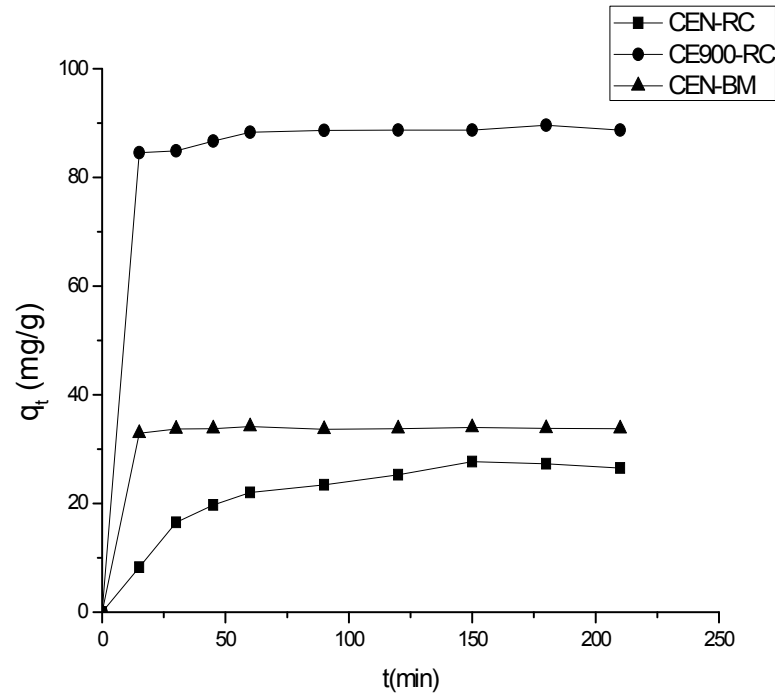
#### III.2.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer la cinétique d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900 à 25°C, un volume de 50ml de solution contenant les colorants de concentration 100 mg/L est mis en contact avec une quantité de 0,1 g d'adsorbant dans un bécher ( le BM, et 0,06 pour le RC).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.13.

La figure III.14 montre que ;

- l'équilibre d'adsorption du BM et du RC sur CEN est atteint au bout de 120 min et 15 min, avec une adsorption maximale de 33,78 mg/g, et 27,51 mg/g avec le BM et le RC respectivement.
- l'équilibre d'adsorption du RC sur CE900 est atteint au bout de 60 min avec une adsorption maximale de 88,73 mg/g.



**Figure III.13** Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900 ( $C_i = 100 \text{ mg/l}$ ,  $V_s = 50 \text{ ml}$ , pH solution (5,95 pour le BM, et 7,65 pour BM),  $25^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{CEN}} = 0.1 \text{ g}$ ,  $m_{\text{CE900}} = 0.06 \text{ g}$ ,  $W = 250 \text{ tr/min}$ )

Pour mieux décrire la cinétique, nous avons utilisé les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, du deuxième ordre, et le modèle intra particulaire qui ont été présentés sur les figures III.14, III.15, et III.16. Dans le Tableau III.5 sont regroupés les paramètres du modèle de deuxième ordre et les coefficients de corrélation.

A partir de la figure III.14 on remarque que le modèle de premier ordre n'est pas vérifié par nos résultats avec les deux polluants, alors que le deuxième s'applique parfaitement à nos résultats expérimentaux, comme le montre la figure III.15.

La figure III.16 montre que ;

- ◆ La courbe du modèle intra particulaire d'adsorption du RC sur CEN, viennent confirmer notre conclusion lors de l'interprétation des courbes cinétiques.

Cette courbe n'est pas linéaire dans toute la plage de temps et peuvent être divisé en deux régions linéaires, ce qui signifie que l'adsorption de ce colorant passe par plusieurs étapes; un transfert de masse externe suivi par une diffusion intra particulaire, ce qui signifie que le rouge Congo a été transporté vers la surface externe des adsorbants par diffusion de film, et que le temps était court. Après cette étape les molécules du RC sont entrées dans l'adsorbant par diffusion intra particulaire à travers les pores (**Dawood et Sen, 2012**).

- ◆ Les courbes du modèle intra particulaire d'adsorption du BM sur CEN, et d'adsorption du RC sur CE900 sont linéaires mais elles ne passent pas par l'origine ce qui montrent que l'adsorption est contrôlée par une seule étape qui est le transfert de matière externe (**Yacoub et al., 2013**).

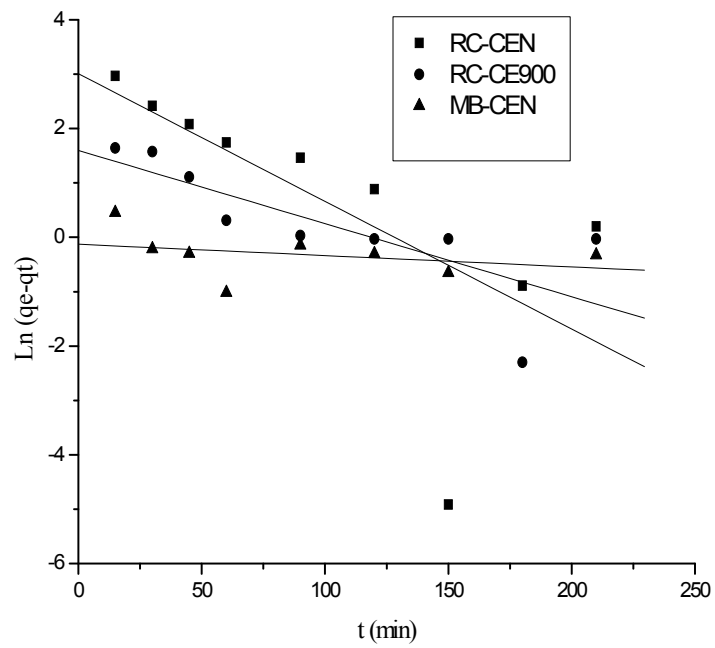


Figure III.14 Modèle d'adsorption du pseudo premier ordre

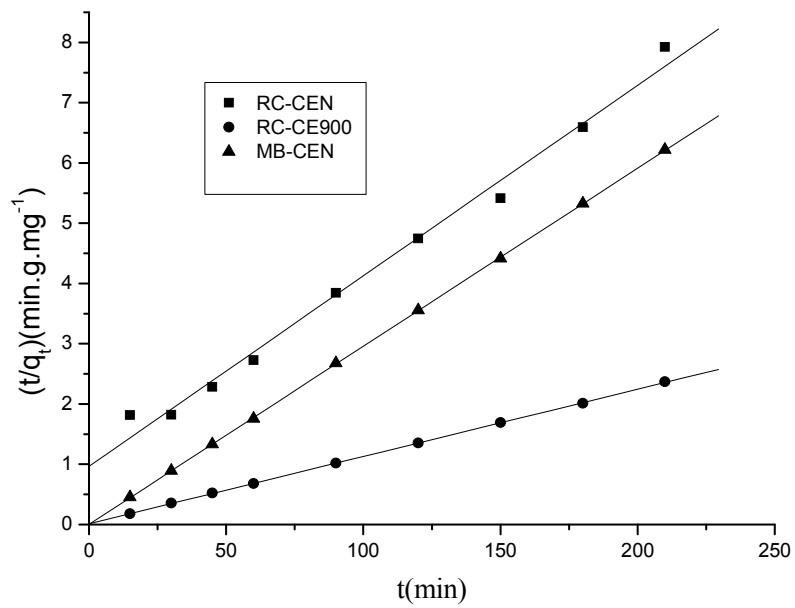
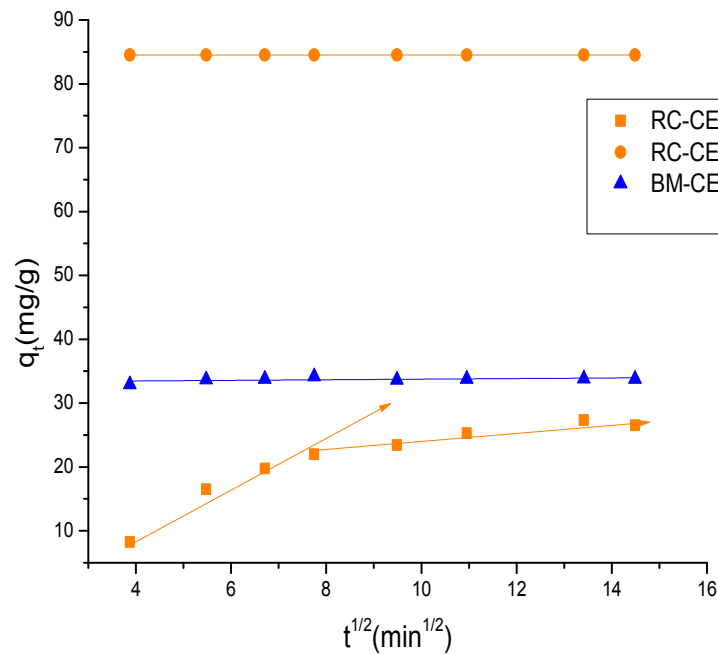


Figure III.15 Modèle d'adsorption du pseudo deuxième ordre





**Figure III.16** Modèle d'adsorption intra particulaire

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.5 on remarque que ;

- ◆ Les coefficients de corrélation de pseudo premier ordre sont mauvais, et les valeurs des capacités de sorption théoriques sont très différentes des valeurs expérimentales, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'est pas applicable pour la description de la sorption du RC et du BM par CEN, CE900.

- ◆ La capacité d'adsorption expérimentale des colorants sur CEN, et CE900 coïncide avec celle obtenue par le modèle de pseudo second ordre avec un facteur de corrélation  $R^2$  égal à 0.999, ce qui confirme que l'adsorption suit le modèle de pseudo deuxième ordre.

- ◆ La constante cinétique ( $K_2 = 0,03$ ) d'adsorption du BM sur CEN est supérieure à celle de la constante d'adsorption du RC sur CEN et CE900, ce qui prouve une rétention rapide, donc nous concluons, que l'adsorption du BM, sur l'algue *Corallina elongata*, est un processus rapide et la vitesse d'adsorption s'avère suivre une loi cinétique d'ordre 2.

**Tableau III.6.** Paramètres de pseudo deuxième ordre d'adsorption des colorants sur CE900, CEN

Colorant	Pseudo deuxième ordre			
	$q_e$ exp	$q_e$ theo	$k_2$ (g/mg).min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
RC-CEN	27,78	32,26	0,001	0,96
BM-CEN	33,51	33,48	0,03	0,999
RC-CE900	88,73	90,90	0,011	0,999

**Tableau III.7** Paramètres du modèle intraparticulaire d'adsorption des colorants sur CE900, CEN

Colorants	Modèle Intra particulaire			
	$K_{i1}$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	$C_{i1}$	$K_{i2}$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	$C_{i2}$
CEN-BM	0,047	33,27	/	/
CEN-RC	3,53	4,3	0,69	17,71
CE900-RC	2,16	84,53	/	/

### III.2.2. Effet du pH initial

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900, nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée des colorants pour différentes valeurs de pH (3-11), en employant une concentration initiale de 100 mg/l et 0,1 g d'adsorbant (CEN, CE900) dans 50 ml de solution. Chaque solution est agitée pendant 3h, à une vitesse de 250 tr. min<sup>-1</sup> et une température de 25 °C. Le pH est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (1 N). Les résultats de la figure III.17 montrent que ;

♦ La capacité d'adsorption du RC sur CE900 est maximale pour un pH de 3 à 5, puis une légère réduction de la quantité adsorbée avec une augmentation du pH. Une adsorption plus

élevée du RC ( $92\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) obtenu à des valeurs de pH plus basses peut être due à l'augmentation des forces d'attractions électrostatiques entre les anions du colorant chargés négativement et les sites d'adsorption du CE900 qui sont chargés positivement (Song et al. 2009).

Une adsorption plus faible ( $65,12\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) à des valeurs de pH plus élevées peut être due à l'augmentation des forces de répulsion ionique entre la surface du CE900 chargée négativement et les anions du colorant chargés négativement.

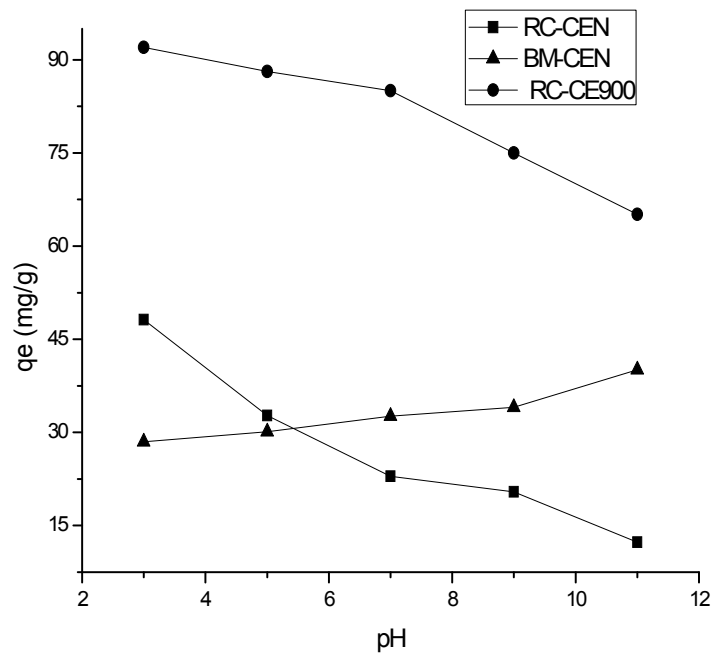
♦ La quantité d'adsorption du BM est augmenté de 28,47 à 40,1 mg / g et diminue de 48,14 à 12,31 mg / g avec le BM et le RC respectivement, avec une augmentation du pH de 3 à 11, ces résultats peuvent être expliquée par ;

♦ Dans le milieu basique la charge de la surface de CEN est chargée négativement, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface du CEN, Par contre, engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du RC et la surface du sorbant.

♦ Dans le milieu acide, la surface d'algue brute est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface du CEN, par contre, favorise l'attraction électrostatique entre les anions du RC et la surface du CEN.

♦ A partir du pH 9 on remarque une augmentation d'adsorption rapide pour le bleu de méthylène et une diminution rapide du rouge Congo, justifier par le pH de charge nulle de l'algue qui est 9 ou CEN change sa charge de surface à cette valeur.

♦ La capacité maximal d'adsorption du BM sur P800 et CEN a été obtenue a des pH basique, mais la capacité maximal d'adsorption du RC sur P800, CEN, et CE900 a été obtenue a des pH acides. Et cela peut justifier Dans le milieu acide, la surface d'algue brute est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface du CEN, par contre, favorise l'attraction électrostatique entre les anions du RC et la surface du CEN.



**Figure III.17** Effet du pH sur l'adsorption du RC et du BM sur CEN et CE900

( $C_i = 100\text{mg/l}$ ,  $V_s = 50\text{ml}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Ads}} = 0.1\text{g}$ ,  $W = 250\text{tr/min}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

### III.2.3. Isotherme d'adsorption du BM et du RC sur CEN et CE900

Les isothermes d'adsorption des colorants sur l'algue brute et l'algue traitée, et les courbes des modèles non linéaire de Langmuir et de Freundlich, à température ambiante et au pH de solution sont représentées sur les figures III.18, III.19, et III.20.

Les figures III.18, III.19, et III.20 montrent que ;

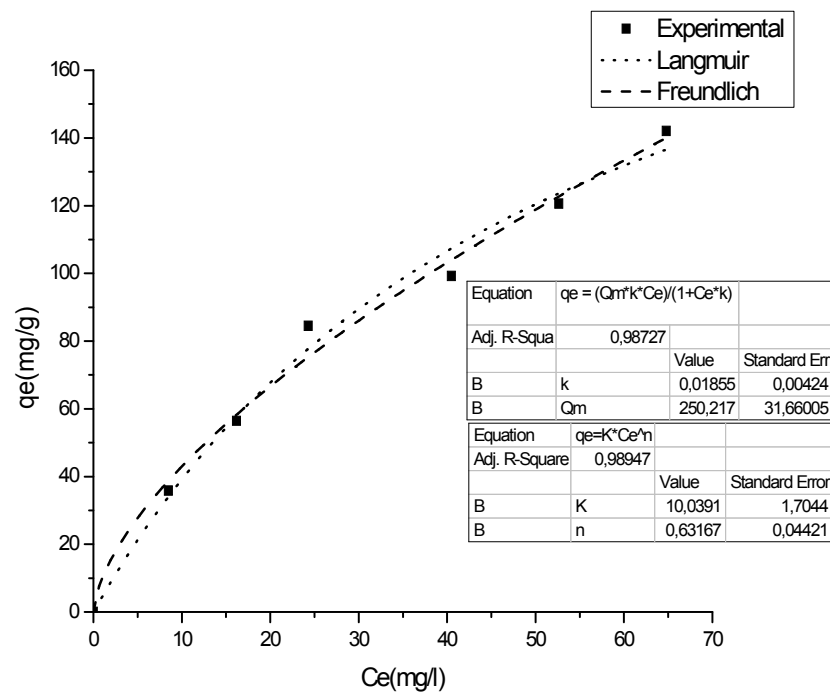
♦ D'après la classification de Giles et al. Toutes les isothermes d'adsorptions des colorants sur CEN et CE900 sont du type L (dite de Langmuir). La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une grande concurrence entre le solvant et les adsorbants pour occuper les sites de sorption (**Giles et al. 1960**).

♦ Les courbes non linéaires des deux modèles sont plus proches aux courbes expérimentales, pour les deux colorants utilisés, avec des valeurs des coefficients de corrélation  $R^2 > 0,98$  ce qui indiquent que l'adsorption des colorants sur l'algue brute et traitée est vérifiée par le modèle de

Freundlich et de Langmuir, ce qui suggère que l'adsorption se fait en monocouche (Toor, 2012; Meroufel, 2015), et en multicouche.

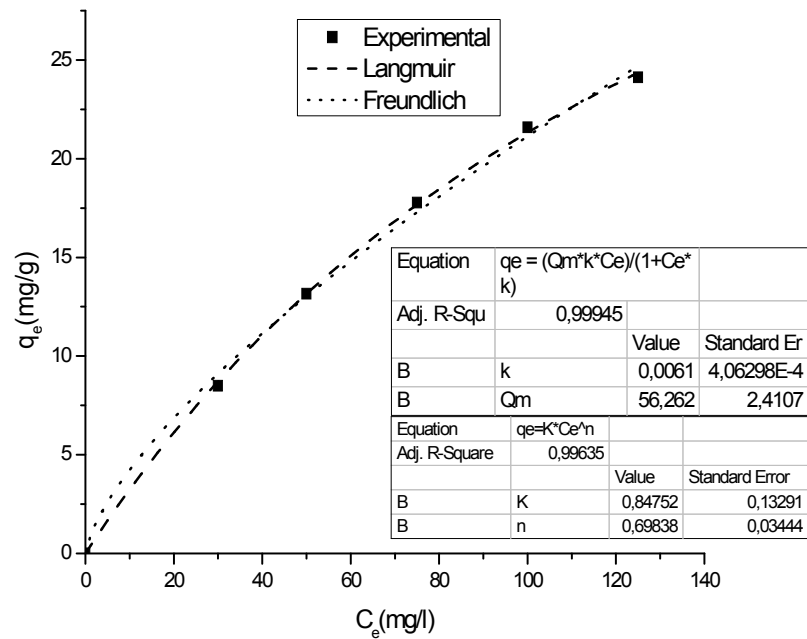
♦ Les capacités maximales d'adsorption du BM, et du rouge Congo sur CEN sont ; 50,54 et 56,26 mg.g<sup>-1</sup> respective.

♦ Le traitement thermique sur la *Corallina elongata* a augmenté la capacité d'adsorption du rouge Congo de 56.26 à 140mg .g<sup>-1</sup>.

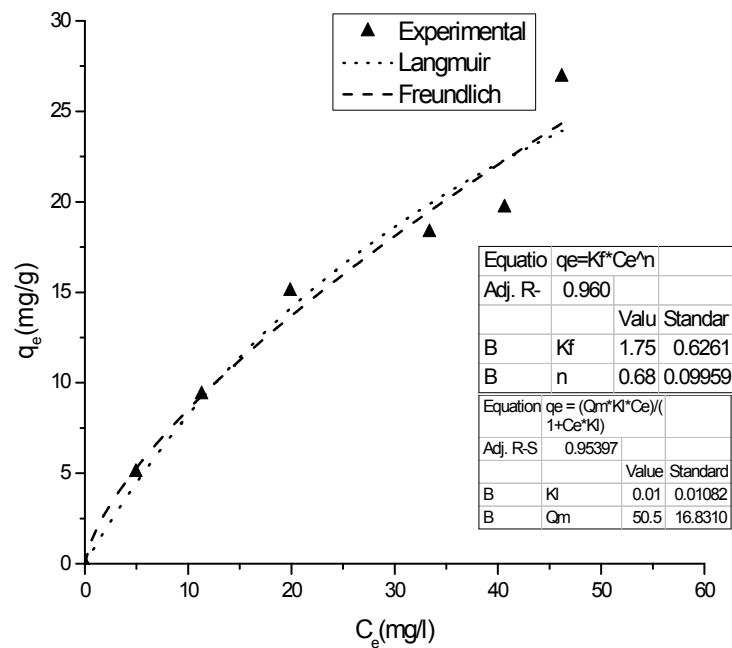


**Figure III.18** Modèles non linéaires d'isotherme d'adsorption du BM sur CE900

(Vs= 50ml, pH de solution = 5,95, 25°C, m<sub>Ads</sub>= 0.1g, W= 250tr/min, t = 3h)



**Figure III.19** Modèles non linéaire d’isotherme d’adsorption du RC sur CEN  
 (Vs= 50ml, pH de solution = 7.65 , 25°C, m<sub>Ads</sub>= 0.1g, W= 250tr/min, t= 3h)



**Figure III.20** Modèles non linéaire d’isotherme d’adsorption du BM sur CEN  
 (Vs= 50ml, pH de solution = 5.95, 25°C, m<sub>Ads</sub>= 0.1g, W= 250tr/min, t= 3h)

### III.2.4. Thermodynamique

Afin d'examiner l'effet de la température et la nature du phénomène d'adsorption du BM, et du RC sur nos adsorbants, nous avons utilisé une concentration initiale de 100 mg/l, et une masse de 60 mg d'adsorbants dans 50ml de solution, à 4 températures différentes (25, 40, 50, et 60°C), les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.21.

La figure III.21 montre que ;

♦ la quantité adsorbée de BM sur CEN a diminué de 30,2 au 26,95 mg. g<sup>-1</sup>, avec l'augmentation de la température de 303 à 333 K, ce qui signifie que le phénomène d'adsorption est exothermique.

♦ La quantité adsorbée du RC sur CEN a diminué de 27,1 au 19,35 mg. g<sup>-1</sup>, par contre elle augmente de 66,55 à 91,82 mg. g<sup>-1</sup> sur CE900 avec l'augmentation de la température de 298 à 328 K, ce comportement indique que le phénomène d'adsorption du RC est exothermique avec CEN, et endothermique avec le CE900.

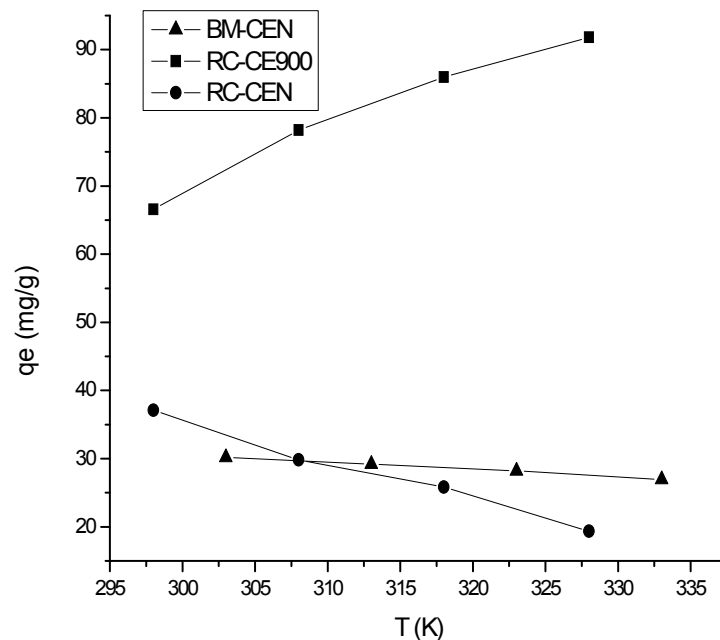
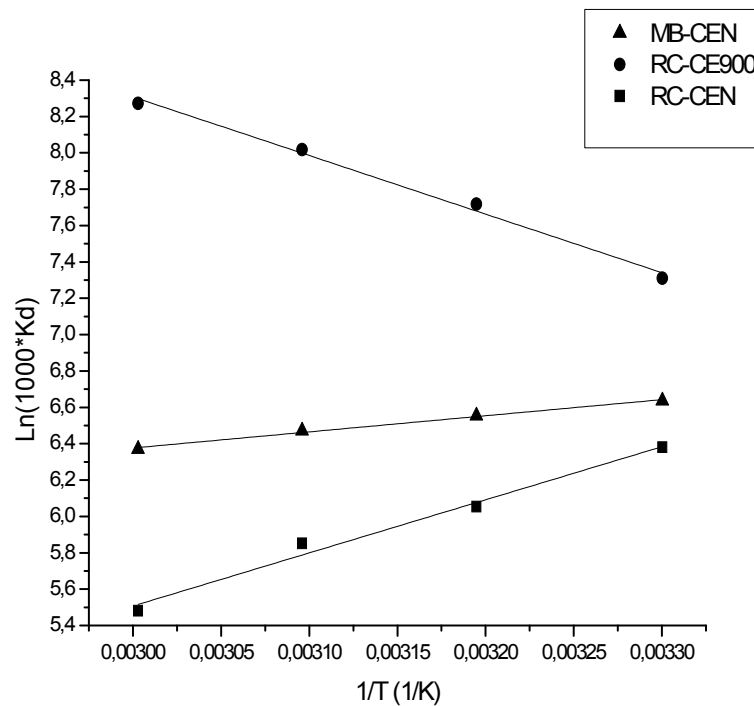


Figure III.21 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RC par CEN et CE900

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) ont été déterminés en utilisant les équations (18,19, et 20) déjà décrites précédemment (**partie III.1.8**).

Les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé linéaire de  $\ln(1000K_d)$  en fonction de  $(1/T)$ , respectivement (figure III.22). Ces valeurs ont été utilisées pour calculer  $\Delta G$ .



**Figure III.22**  $\ln(1000K_d)$  en fonction de  $1/T$

Le tableau III.6 donne les paramètres thermodynamiques. A partir du tableau III.6 on remarque que :

- Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent une adsorption spontanée des colorants sur CEN et CE900 (**Ramlah et al., 2016**).
- la valeur négative de  $\Delta H$  indique que l'adsorption du BM et du RC sur CEN est un phénomène exothermique.



• Les valeurs positives de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  indique que l'adsorption du RC sur CE900 est un phénomène endothermique, et que l'ordre de distribution des molécules sur l'adsorbant est augmenté par rapport à celui dans la solution (Tay et al., 2012 ; Belaid et al., 2011).

• Une valeur de  $\Delta H < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  indique que le phénomène d'adsorption des colorants sur nos adsorbants est physique réversible (Chairunisa et al., 2016).

**Table III.8** Paramètres thermodynamique d'adsorption du BM et du RC sur CEN and CE900

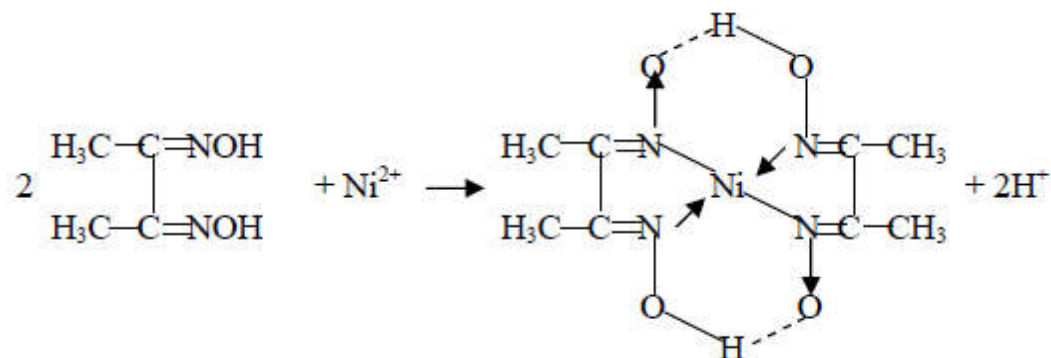
Colorants	T (K)	$q_e$ (mg/g)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
BM-CEN	303	30,20	-16,763	-7,37	0.031
	313	29,20	-17,073		
	323	28,19	-17,383		
	333	26,95	-17,693		
RC-CEN	303	37,09	-15,89	-23,77	-0,026
	313	29,83	-15,63		
	323	25,80	-15,372		
	333	19,35	-15,11		
RC-CE900	303	66,56	-19,5	25,95	0,15
	313	78,22	-21		
	323	85,99	-22,5		
	333	91,82	-24		

### III.3. Élimination du Nickel (Ni<sup>2+</sup>) par l'algue brute et l'algue traitée

#### III.3.1. Dosage du nickel par spectrophotométrie UV

Le dosage du nickel a été fait par spectrophotométrie UV en utilisant la méthode de complexation au diméthylgluoxime.

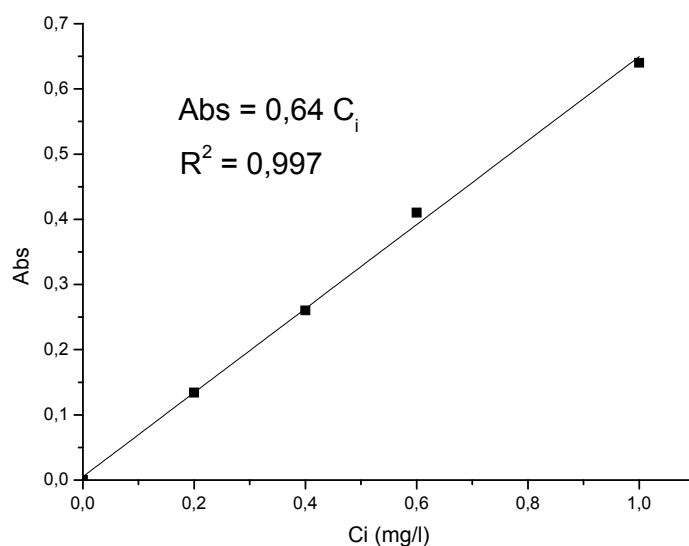
Le nickel forme avec le diméthylgluoxime DMG figure III.23.a, en milieu oxydant comme le persulfate de potassium  $K_2S_2O_8$ , et à pH basique un complexe rouge-brun très stable qui est dosé par la spectrophotométrie UV-visible (Aubry et al., 1951 ; Pinta 1962 ; Sandell 1952).



**Figure III.23.a** Complexation du  $Ni^{2+}$  par le diméthylgluoxime

Pour préparer le complexe Ni-diméthylgluoxime, on procède comme suit ;

Dans une fiole de 50 ml, on met 5 ml de solution du nickel, 1 ml de DMG (1%), et 2 ml de  $K_2S_2O_8$  (4%), puis on complète avec l'eau distillée jusqu'à 50 ml. Attendre 30 minutes et faire les mesures dans UV visible à 460nm.

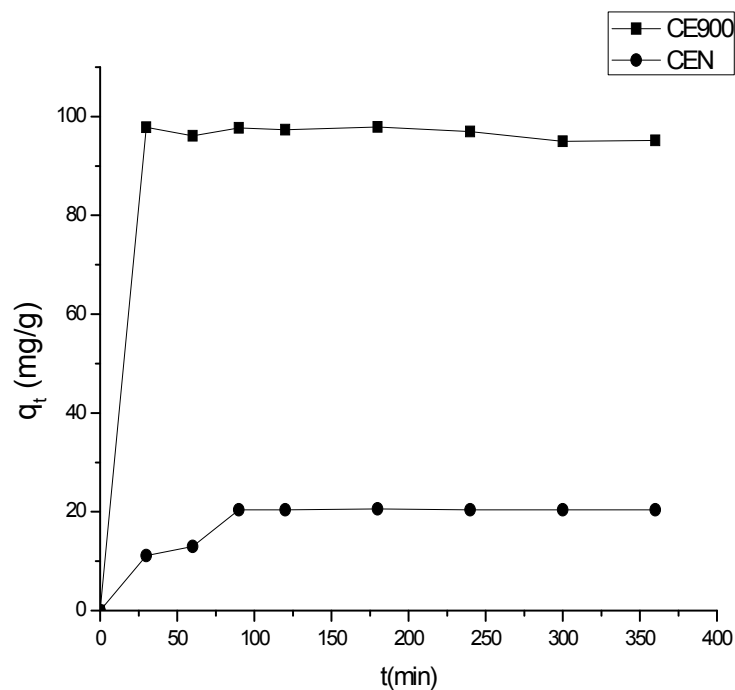


**Figure III.23.b** courbe d'étalonnage de  $Ni^{2+}$

### III.3.2. Cinétique de la rétention du Nickel

Les résultats de la cinétique d'élimination du Nickel sur l'algue brute et l'algue traitée sont représentés sur la figure III.25. Comme nous pouvons voir sur la figure III.25 ;

- La quantité d'élimination du nickel sur CE900 est plus rapide (30 min) que sur CEN (90 min) qui se fait graduellement.
- Les quantités maximales du Nickel retenue à l'équilibre sont 97.88 et 20,38 mg/g avec CE900 et CEN respectivement.



**Figure III.25.** Effet du temps de contact sur l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur CEN et CE900  
( $C_i = 100$  mg/g,  $W = 250$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.65$  pour le RC; et 5.95 pour BM,  $m = 100$  mg)

La linéarisation des modèles de pseudo-premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre est représentée sur les figures III.26 et III.27.

On remarque que la cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'élimination du nickel sur les deux matériaux est n'est pas applicable. Par contre le modèle de pseudo-deuxième-ordre s'applique parfaitement.

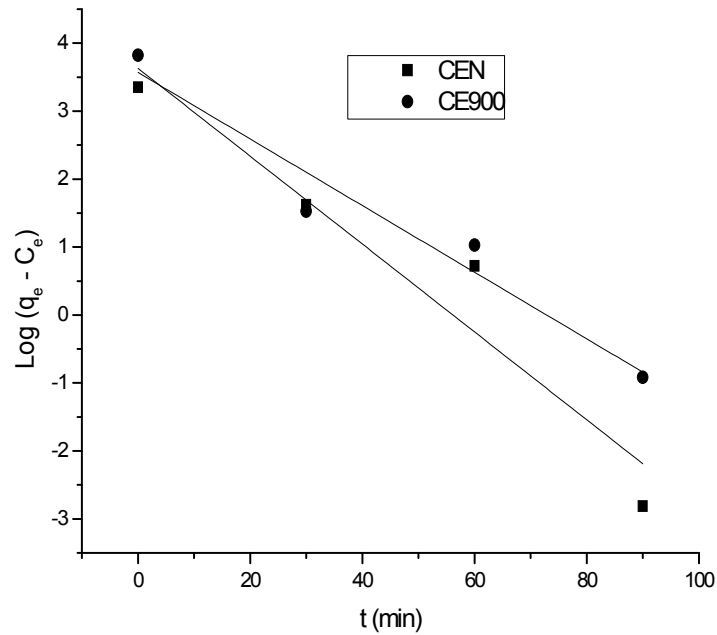


Figure III.26. Cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> sur CEN

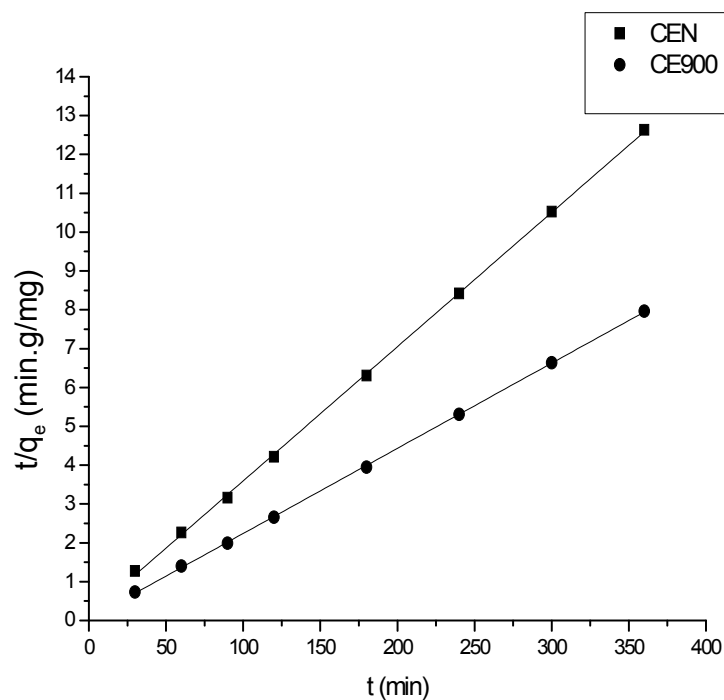


Figure III.27. Cinétique de pseudo-deuxième-ordre pour l'élimination du Ni<sup>2+</sup> sur CE900

La constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre  $K_2$  et la capacité d'élimination  $q_e$  à l'équilibre sont représentées dans le tableau III.8 ; on remarque que la capacité d'élimination expérimentale coïncide avec celle obtenue par le modèle de pseudo-deuxième ordre, avec un facteur de corrélation :  $R^2 = 0,999$  Avec les deux matériaux. Les valeurs de  $K_2$  indiquent que la rétention est plus rapide, nous concluons donc que l'élimination de  $Ni^{2+}$  par CEN et CE900 est un processus rapide, et le taux d'élimination suit une loi cinétique de pseudo deuxième ordre. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'élimination de  $Ni^{2+}$  sur la dolomie (Udine et al., 2009) et sur l'oxyde de graphène (Dogan et al., 2009).

**Tableau III.9** Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption

Adsorbants	pseudo-deuxième-ordre			
	$q_e, \text{ exp}$ (mg/g)	$q_e, \text{ cal}_2$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg).min <sup>-1</sup> )	$R^2$
CEN	28.5	28.57	0,009	0.99
CE900	45.2	45,92	0,01	0.99

### III.3.3. Phénomène d'élimination du Nickel

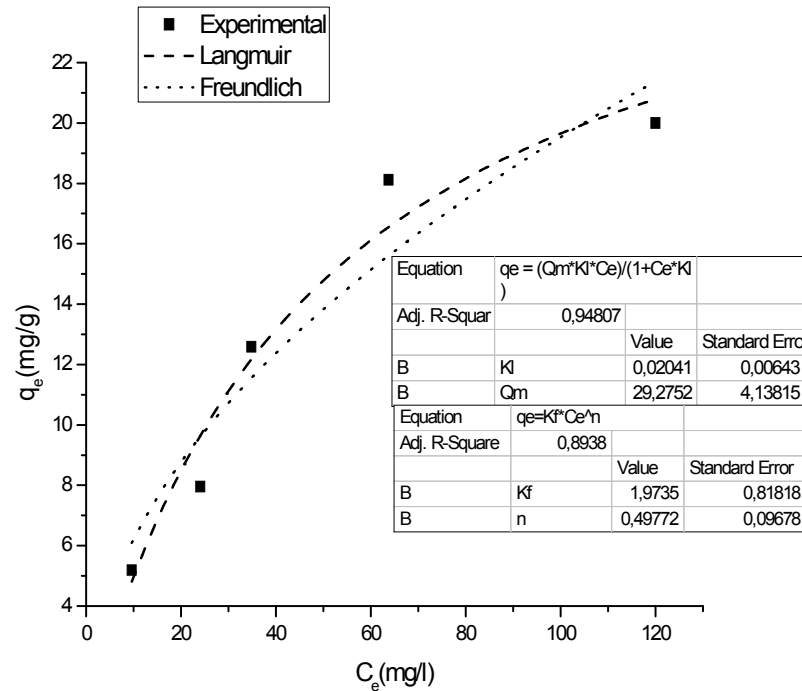
#### III.3.3.1. Adsorption du Nickel sur CEN

##### III.3.3.1.1. Isotherme adsorption

L'élimination du  $Ni^{2+}$  sur l'algue naturelle est un phénomène d'adsorption, et la modélisation non linéaire du modèle de Langmuir et de Freundlich sont illustrés sur la figure III.28 ;

Selon la classification de Giles et al. , la figure III.28 montre que l'isotherme d'adsorption du Nickel sur la Corallina Elongata est du type L (appelé type de Langmuir), où on considère qu'il n'y a pas une concurrence entre le solvant et l'adsorbat, pour occuper les sites d'adsorption (Bulut et al. 2006). La figure III.28 montre aussi que Le modèle de Langmuir décrit mieux le

comportement d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur CEN que le modèle de Freundlich, où la courbe non linéaire du modèle de Langmuir est plus proche à la courbe d'isotherme d'adsorption expérimentale, ce qui donne une quantité maximale d'adsorption de  $29,27 \text{ mg. g}^{-1}$  avec un coefficient de corrélation de 0,948.



**Figure III.28.** Isotherme d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'algue brute, et les modèles non linéaires

### III.3.3.1.2. Effet de pH sur l'adsorption du Nickel sur CEN

L'effet du pH de l'adsorption du nickel sur CEN est représenté sur la figure III.29.b, on remarque qu'au début, le taux d'élimination du nickel est augmenté avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH de 8. A partir de cette valeur de pH, on remarque à un saut dans le rendement d'adsorption, ceci peut être expliqué par le fait qu'à faibles valeurs du pH, le processus de rétention du nickel est ce fait par adsorption sur la surface de CEN.

A partir du pH égal à 8, le Nickel est éliminé de la solution par précipitation car si on consulte les formes du nickel en fonction du pH (figure III.29.a) on remarque qu'il forme un précipité  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à des pH basiques.

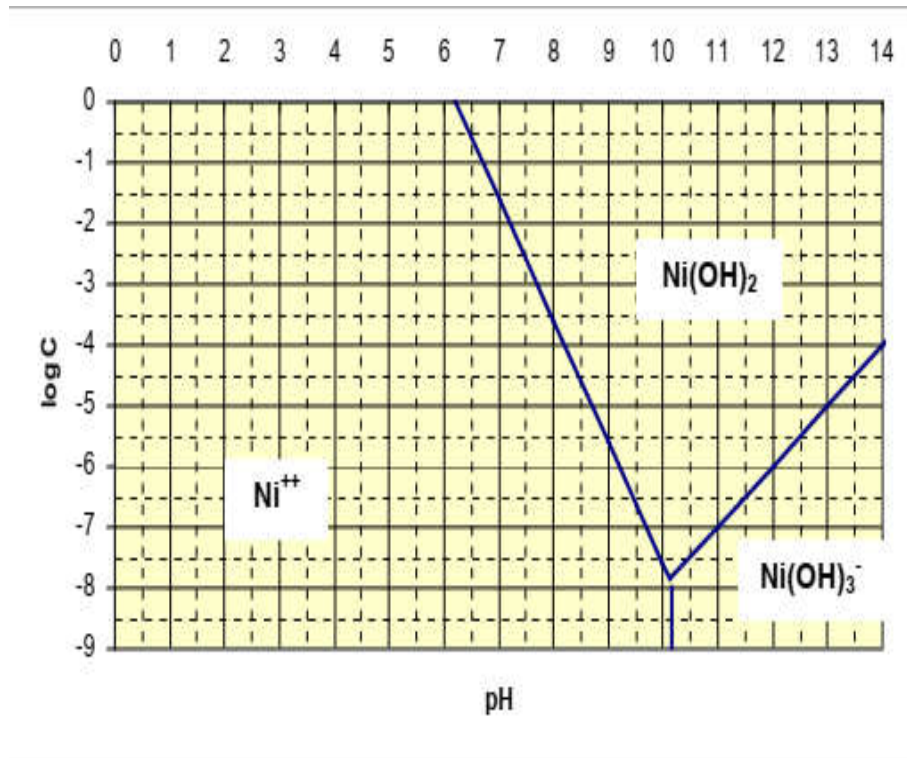


Fig.29.a influence du pH sur la précipitation du  $\text{Ni}^{2+}$

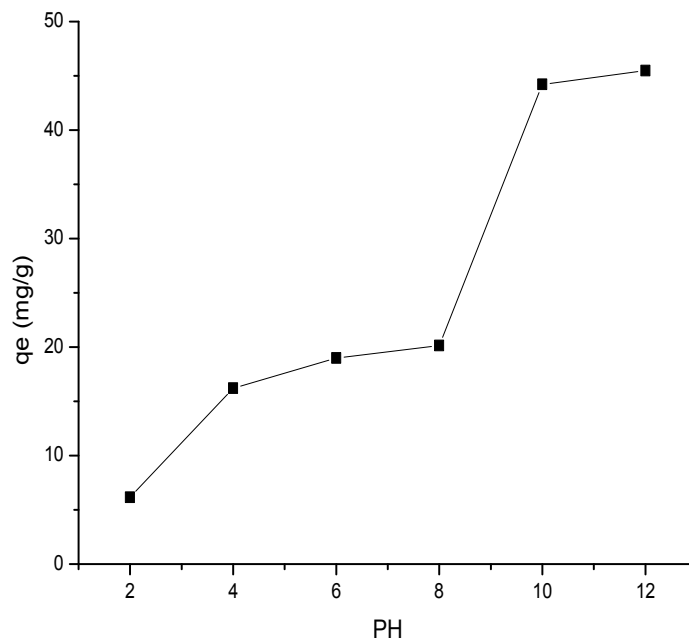
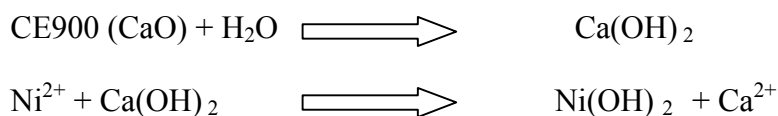


Figure III.29.b Effet du pH sur l'adsorption du nickel par CEN.

### III.3.3.2. Elimination du Nickel par CE900

Sur la figure III.31, sont présentés les résultats de l'élimination du  $\text{Ni}^{2+}$  par l'algue traitée à  $900^\circ\text{C}$ , CE900. On a déjà identifié l'algue naturelle comme une calcite contenant du magnésium ayant pour formule  $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3$ .

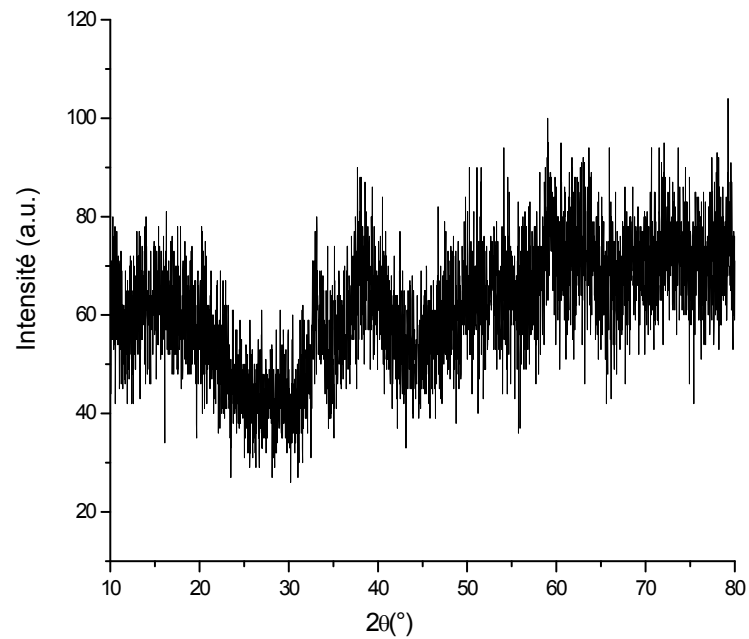
D'après les résultats de l'analyse thermique lorsqu'elle est traitée à  $900^\circ\text{C}$  elle se décompose en  $\text{CaO}$  et une petite quantité de  $\text{MgO}$ , nous postulons alors que CE900 a la capacité d'augmenter le pH de la solution jusqu'à pH très basique, qui est favorable à la précipitation de  $\text{Ni}^{2+}$  sous forme de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  selon les réactions suivantes :



On peut dire que

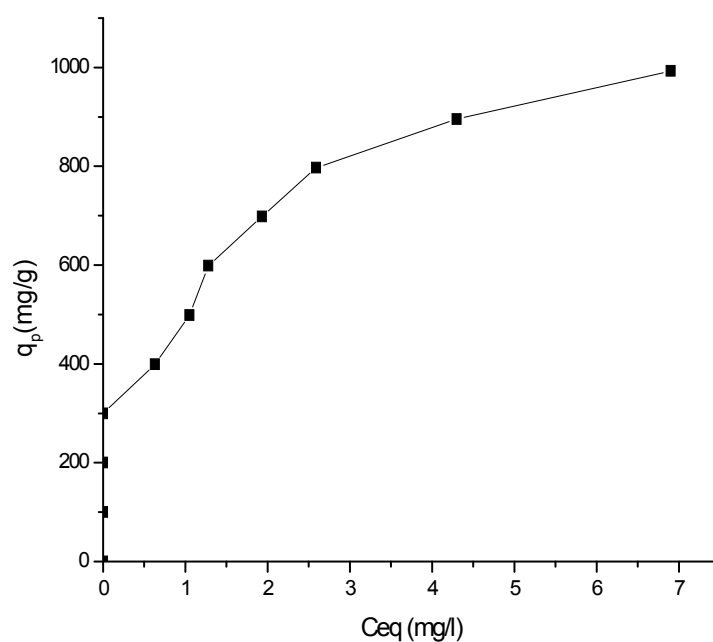
La caractérisation du précipité obtenu a été réalisée par diffraction des rayons X qui donne le spectre DRX représenté sur la figure III.30 bien que la phase n'est pas bien cristallisée néanmoins on peut identifier les différentes raies qui coïncident avec celles de la phase  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  donnée par la fiche (JCPDS-011047) dont le groupe d'espace est  $P3m1$  et les paramètres de maille sont  $a = 3.07$  et  $c = 4,6$ .





**Figure II.30** DRX du CE900-Ni

La figure III.31 représente la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  précipitée par gramme de CE900 en fonction du temps de contact, on remarque que la courbe est asymptotique au début ce qui montre une forte affinité entre  $\text{Ni}^{2+}$  et CE900. L'élimination de  $\text{Ni}^{2+}$  est importante (945 mg / g), avec une concentration initial de 1g/l.



**Figure III.31** Précipitation du Nickel sur CE900  
(C<sub>i</sub> = 1g/l, pH solution, T= 25°C, W= 250 tr/min)

Une comparaison du CEN et du CE900 avec d'autres matériaux peu coûteux, pour l'élimination du Nickel est donnée dans le tableau III.8, il apparait clairement que nos matériaux sont beaucoup plus compétitifs que d'autres.

**Tableau III.10** Capacité d'élimination de Ni<sup>2+</sup> par certains matériaux peu coûteux

Matériaux	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Reference
Maghnite Naturelle	18.95	Zenasni et al. 2013
Sol Phondaghat	12.88	Ramachandran et al. 2013
fruits de Rosa Canina-L	128.20	Mettal et al. 2010
Nano bentonite	39.06	Taha et al. 2016
tiges de lotus	78.10	Veera et al. 2008
Graphite	22.02	Mahmoud et al. 2018
boues d'épuration	11.52	Khelifi et al. 2018

charbon actif nanotube	3.71	Chen et al. 2006
<b>CE900</b>	<b>945</b>	<b>Cette étude</b>
<b>Corallina Elongata</b>	<b>23.53</b>	<b>Cette étude</b>

### III.3.3.3. Thermodynamique

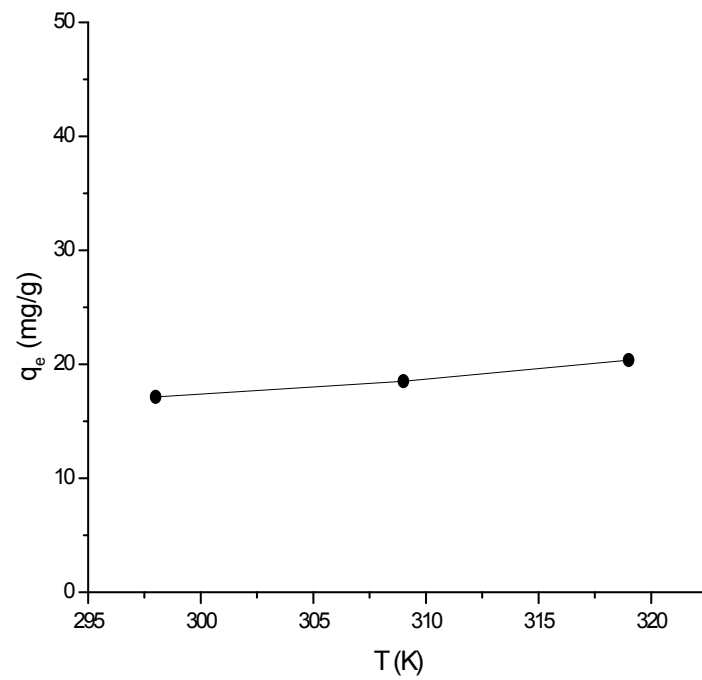
Pour déterminer la nature du phénomène d'élimination du  $\text{Ni}^{2+}$  sur CEN et CE900, nous avons effectué l'élimination du nickel à 3 températures différentes (303, 313 et 323 K).

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) ont été déterminés à l'aide des équations de Clausius-Clapeyron (**partie III.1.8**).

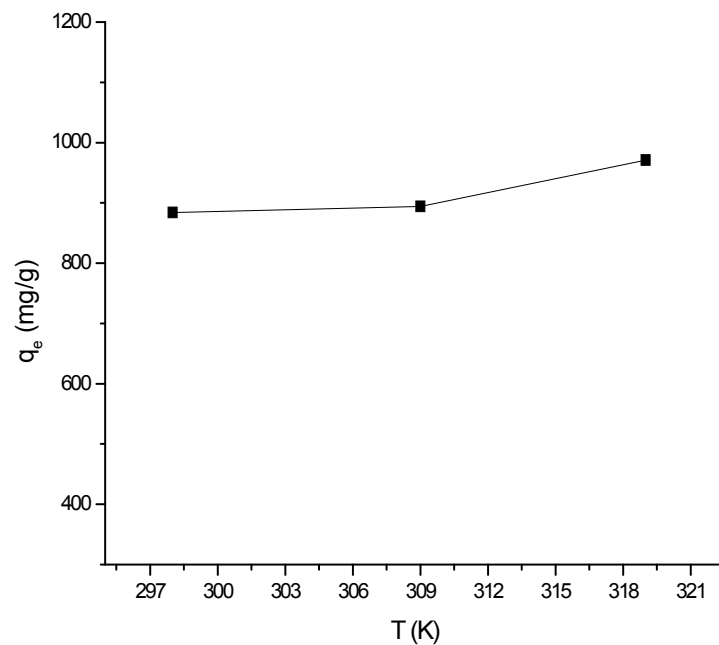
La figure III.32.a, et III.32.b montrent que ;

♦ la quantité adsorbée du Nickel sur CEN a augmenté de 18,51 au 28,70 mg/g, lorsque la température augmente de 293 à 333 K, ce qui signifie que le phénomène d'adsorption est endothermique.

♦ la quantité précipitée du  $\text{Ni}^{2+}$  par CE900 a augmentée de 834,23 au 983,06 mg. g<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 293 à 333 K, Ce comportement indique que le phénomène de précipitation du Nickel par CE900 est endothermique.

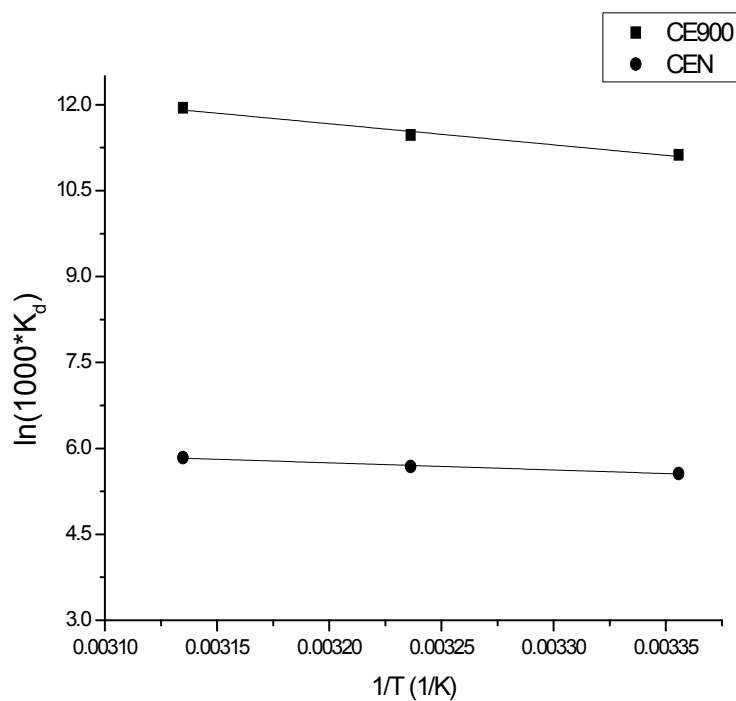


**Figure III.32.a.** Effet de la température sur l'élimination du nickel par CEN



**Figure III.32.b.** Effet de la température sur l'élimination du nickel par CE900

Les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception du tracé linéaire de  $\ln(1000K_d)$  en fonction de  $(1/T)$ , respectivement (figure III.33), ces valeurs ont été utilisées pour calculer  $\Delta G$ .



**Figure III.33.** Courbe de  $\ln(K_d * 1000)$  en fonction de  $1/T$

Le tableau III.9 donne les valeurs de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie, extrapolées à partir de la droite  $\ln(1000K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que l'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur le CEN est un phénomène spontané. Les valeurs positives de  $\Delta H$ , avec CEN et CE900 indiquent un phénomène endothermique et suggèrent qu'une grande quantité de chaleur est consommée par l'ion  $Ni^{2+}$  de la phase aqueuse à la phase solide. Des phénomènes similaires ont été mis en évidence pour l'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur la Clinoptilolite naturelle (**Ragic et al. 2010**), le charbon actif préparé du graphite (**Mahmoud et al. 2017**), et l'argile modifiée (**Eren et al. 2008**). Une valeur de  $\Delta H < 30$   $KJ.mol^{-1}$  indique que l'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur le CEN est une sorption physique (**Sen et al.**

2010). Et une valeur de  $\Delta H > 30\text{Kj mol}^{-1}$  indique que la précipitation du nickel par CE900 est un phénomène chimique.

**Tableau III.11** Paramètres thermodynamiques sur l'élimination du  $\text{Ni}^{2+}$  sur CEN et CE900

Adsorbants	T(k)	$\Delta G$ (Kj/mol)	$\Delta H$ (Kj/mol)	$\Delta S$ (Kj/mol)
CEN	303	-13.38	6.54	0.068
	313	-14.74		
	323	-16.10		
CE900	303	-26	30.62	0.19
	313	-28,09		
	323	-29,99		

#### III.4. Adsorption du rouge Congo sur les boues de la précipitation du Nickel sur CE900

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la biosorption du RC sur les boues de précipitation du Nickel sur CE900, ces boues sont des déchets qu'on peut valoriser pour traiter d'autres déchets ; c'est ce qu'on appelle la « dépollution économe ».

Remarque : les boues récupérées après précipitation sont séchées sous air avant leur utilisation.

##### III.4.1. Cinétique d'adsorption

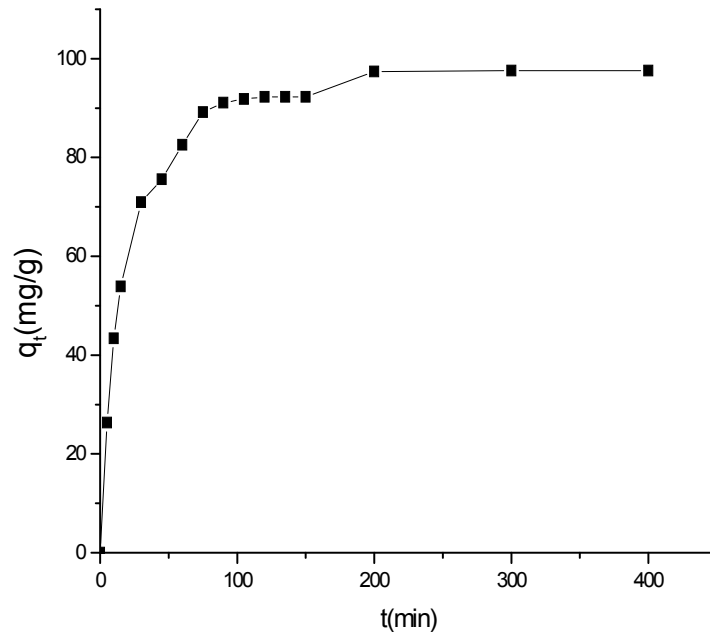
Pour déterminer la cinétique d'adsorption du RC sur le CE900-Ni à 25°C, un volume de 500ml de solution contenant du rouge Congo de concentration 100 mg/L est mis en contact avec une quantité de 0,5 g de CE9000-Ni dans un bécher.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.34.

La figure III.34 montre que ;

- La quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact.

- l'équilibre d'adsorption du RC sur CE900-Ni est atteint au bout de 210 min, avec une adsorption maximale de 97,56 mg/g, avec un rendement d'élimination du RC de 97,56%.



**Figure III.34.** Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur CE900-Ni

Pour mieux décrire la cinétique d'adsorption du RC sur CE900-Ni, nous avons utilisé les modèles cinétiques du pseudo premier, pseudo deuxième ordre, et le modèle intra particulaire qui ont été représentés sur les figures III.35, III.36, et III.37.

A partir de la figure III.35. on remarque que le modèle du pseudo premier ordre n'est pas vérifié. Par contre le modèle du pseudo second ordre s'applique parfaitement avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999$  et une constante de vitesse  $K_2 = 0,0006$  comme le montre la figure III.36. et le tableau III.10.

La figure III.37 montre que ;

♦ La courbe du modèle intra particulaire d'adsorption du RC sur CE900-Ni n'est pas linéaire dans toute la plage du temps et peut être divisée en deux régions linéaires, ce qui signifie que l'adsorption de ce colorant passe par plusieurs étapes ; transfert de masse externe suivi par une diffusion intra particulaire, ce qui signifie que le rouge Congo a été transporté vers la surface

externe d'adsorbant par diffusion du film. Après cette étape les molécules du RC sont entrées dans l'adsorbant par diffusion intra particulaire à travers les pores (Dawood et Sen, 2012).

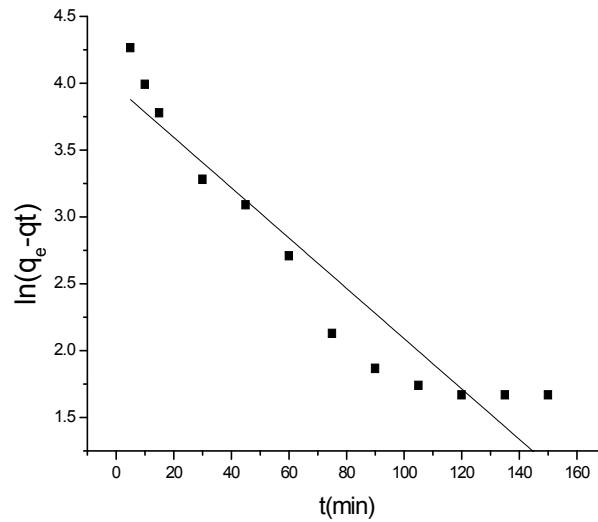


Figure III.35. Modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du RC sur CE900-Ni

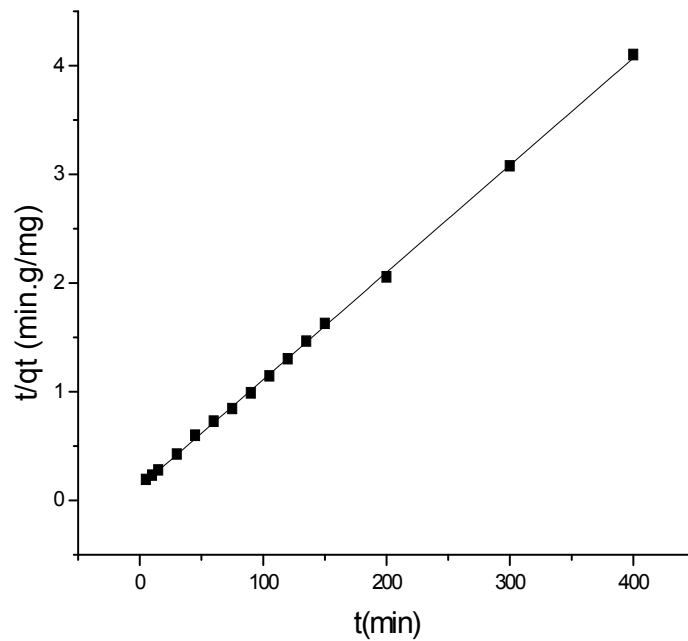
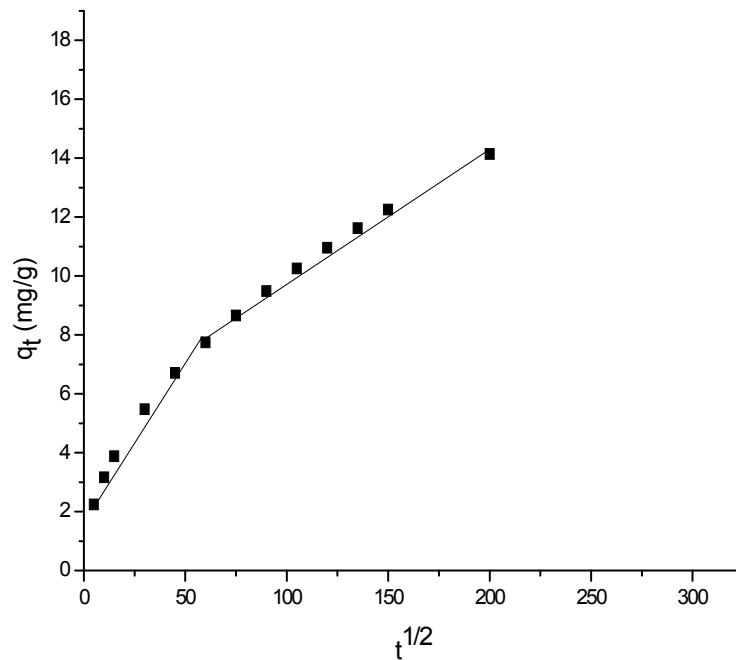


Figure III.36. Le modèle du deuxième ordre pour l'adsorption du RC sur CE900-Ni





**Figure III.37.** Modèle intra particulaire pour l'adsorption du RC sur CE900-Ni

**Tableau III.12** Paramètres du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg/g)}$	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1} \text{.min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
97,56	97,46	0,0006	0,999

**Tableau III.12** Paramètres du modèle intraparticulaire d'adsorption du RC sur CE900-Ni

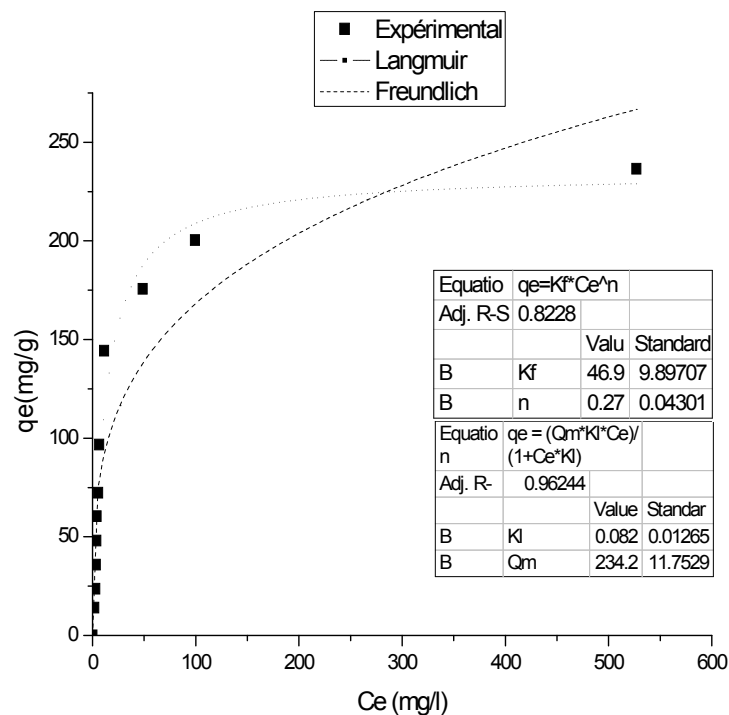
Colorants	Modèle Intra particulaire			
	$K_{i1} \text{ (g/mg min}^{1/2}\text{)}$	$C_{i1}$	$K_{i2} \text{ (g/mg min}^{1/2}\text{)}$	$C_{i2}$
RC-CE900-Ni	3,12	92	0,03	87,3

### III.4.2. Isotherme d'adsorption du RC sur CE900-Ni

L'isotherme d'adsorption du RC sur CE900-Ni, et les modèles non linéaires de Freundlich et de Langmuir à température ambiante, et au pH de solution sont représentés sur la figure III.38.

D'après la classification de Giles et al., la figure III.38 montre que l'isotherme d'adsorption du RC sur CE900-Ni est du type L (dite de Langmuir). La forme L d'isotherme de sorption signifie qu'il n'y a pas une grande concurrence entre le solvant et les adsorbants pour occuper les sites de sorption (Giles et al., 1960).

Les modèles non linéaires d'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement d'adsorption du RC sur CE900-Ni que le modèle de Freundlich. Où la forme non linéaire du modèle de Langmuir, représentée sur la figure III.38 coïncide mieux avec les résultats expérimentaux, avec une quantité maximale d'adsorption de 234,27 mg. g<sup>-1</sup> avec un coefficient de corrélation de 0,96. On peut confirmer alors que l'adsorption est en monocouche.



**Figure III.38** Modèles non linéaires de Langmuir et de Freundlich

On peut justifier la grande capacité d'adsorption du RC sur CE900-Ni, par la morphologie hétérogène de la surface de CE900-Ni, où les images de la microscopie (figure III.39) montrent que la surface de CE900-Ni est constituée des brins de fibres qui sont disposés de manière

aléatoire, et cela pourrait améliorer l'accessibilité du colorant qui peut facilement diffuser à travers les fibres. En plus, la surface est également très rugueuse et de nature inégale avec des pores et des cavités qui fournissent une grande surface pour l'adsorption du RC

(Lim et al., 2013).

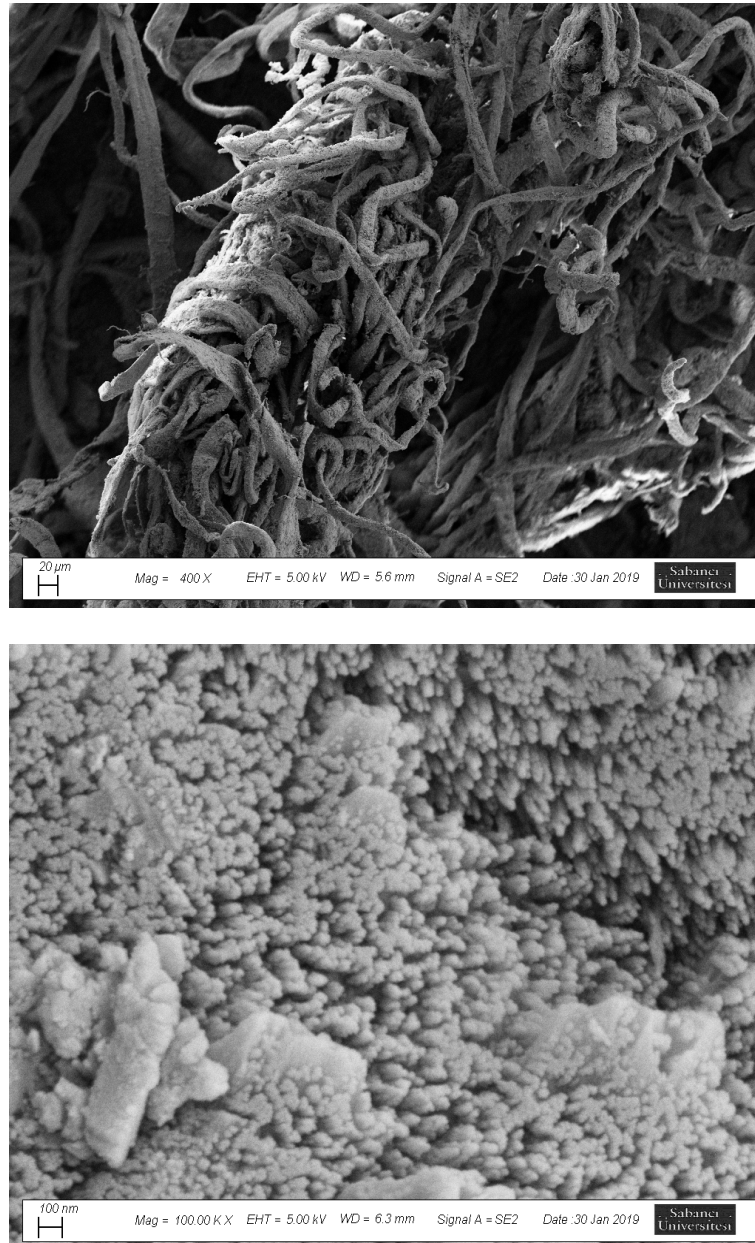


Figure II.39. Images MEB de CE900-Ni

Donc cette partie montre la possibilité d'utiliser les boues de précipitation du Nickel sur CE900

pour l'adsorption du rouge Congo avec un rendement de 97,60% avec des concentrations initiales de colorant inférieure ou égale 300mg/l, et une large capacité d'adsorption (234,27 mg.g<sup>-1</sup>).

### III.5. Piégeage du rouge Congo par l'algue traitée sur colonne à lit fixe

Après l'adsorption des colorants et du Nickel en mode discontinue sur nos adsorbants, on a fait une application pour l'adsorption du rouge Congo sur CE900 en mode continue dans une colonne a lit fixe de 1,6 cm de diamètre et de 10 cm de longueur (Figure III.40). On a choisi de travailler en colonne sur CE900, car celle-ci a donné le plus grand taux d'adsorption en batch avec un temps d'équilibre plus petit.

L'Effet de la concentration initiale du RC (30, 50 et 100 mg/l), du débit (5, 10, et 15ml/min), et de la masse d'adsorbant (500, 750, et 1000mg) a été étudié. Les solutions du RC à la sortie de la colonne ont été collectées à des intervalles de temps réguliers, et la concentration a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 497 nm. Après la saturation de 90 à 98% d'adsorbant l'opération de la colonne a été arrêtée. Tous les tests ont été effectués à température ambiante 20°C.



**Figure III.40.** Dispositif expérimental de l'adsorption sur colonne

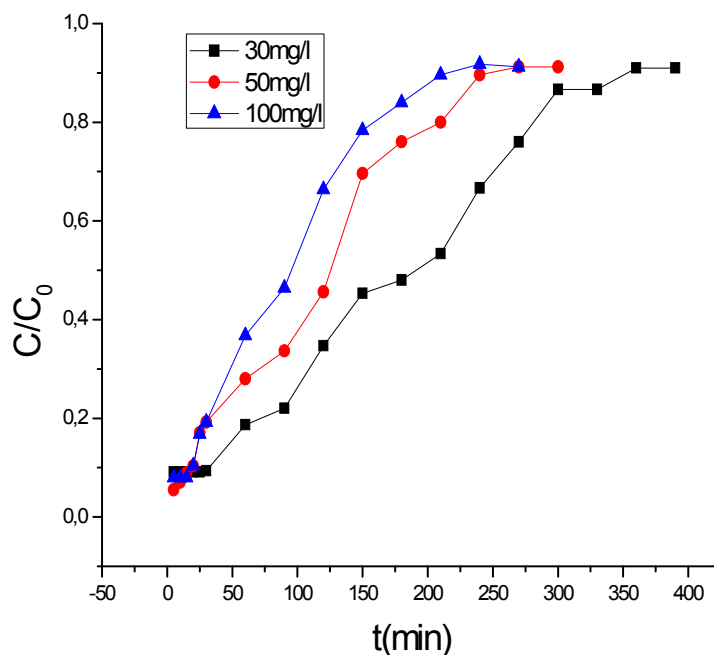
### III.5.1. Paramètre influençant la capacité d'adsorption

#### III.5.1.1. Effet de la concentration du rouge Congo sur l'adsorption

Pour étudier l'effet de la concentration initiale d'adsorbât sur l'adsorption du RC par CE900, en faisant varier la concentration (30, 50, et 100 mg/l), la hauteur du lit et le débit d'alimentation du colorant RC étant maintenus constants à 1,3 cm et à 10 ml/min, respectivement. Les Courbes de Percée ( $C / C_0$ ) en fonction du temps  $t$  sont illustrées sur la figure III.41

La figure III.41 et le tableau III.11 montrent que :

♦ Le temps de passage et le temps de la saturation des courbes de percée diminue avec l'augmentation de la concentration initiale d'adsorbât, par contre la capacité maximale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du RC, cela peut être justifié par la rapidité du remplissage des sites actifs d'adsorbant lorsque la concentration initiale du rouge Congo est plus élevée.



**Figure III.41.** Courbes de percée relative à l'étude de l'influence de la concentration initiale (pH de solution, H=1.3 cm, T= 20 °C, débit = 10ml/min).

**Tableau III.11.** Paramètres des courbes de Percée relative à l'étude de la concentration initiale

Concentration (mg/l)	$t_p$ (min)	$t_s$ (min)	$m_{total}$ (mg)	$m_{ads}$ (mg)	$q_{ads}$ (mg)
30	30	270	99	47,36	63,15
50	15	240	120	57,58	76,77
100	15	240	240	91,11	121,48

### III.5.1.2. Effet du débit

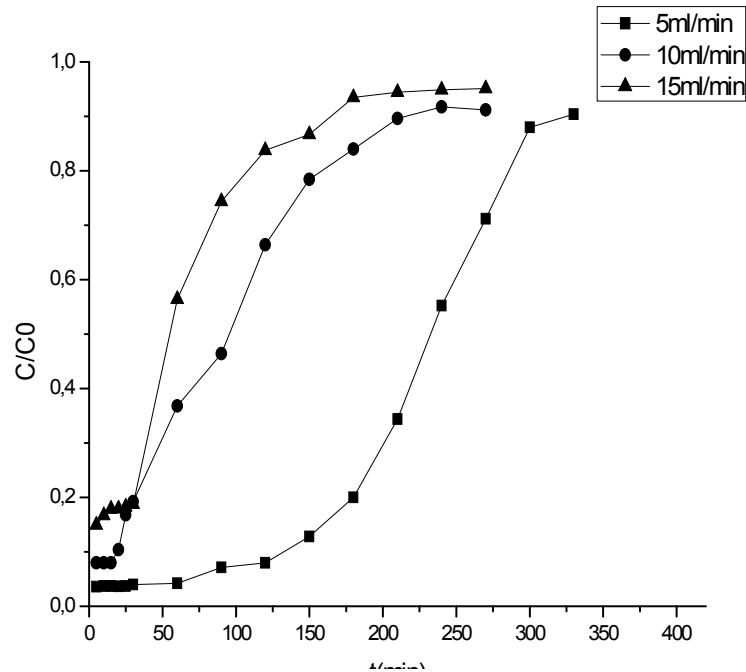
Pour étudier l'effet du débit d'alimentation sur l'adsorption du RC par CE900, on a varié le débit (5, 10 et 15 ml / min), la hauteur du lit et la concentration initiale du colorant RC étant maintenues constantes à 1,6 cm et à 100 mg/l, respectivement. Les Courbes de Percée ( $C / C_0$ ) en fonction du temps  $t$  sont illustrées à la figure III.42.

Comme nous pouvons voir sur la figure III.42 et sur le tableau III.12 ;

♦ Le temps de passage des courbes de percée diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation, par contre le temps de la saturation et la capacité maximale d'adsorption augmentent avec une diminution du débit. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la concentration du colorant piégée par CE900 est affectée par le temps de séjour du soluté dans la colonne, par conséquent, les molécules de colorant RC n'ont pas le temps de pénétrer et de se diffuser profondément dans l'algue traitée avec des débits plus élevés (**Sen et al., 2002**).

A un débit inférieur, le temps de contact entre le rouge Congo et CE900 était plus élevé, ce qui entraîne une élimination plus importante du RC dans la colonne (tableau III.12).

Des résultats similaires ont été observés par divers chercheurs pour différents systèmes (**Kahraman et al., 2012 ; Cruz-Olivares et al., 2013, Sadaf et Bhatti, 2013b ; Yacoub et al., 2013**).



**Figure III.42.** Courbe de percée relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ , pH de solution,  $H = 1.3 \text{ cm}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**Tableau III.12.** Paramètres des courbes de Percées relative à l'étude du débit d'alimentation

Débit (ml/min)	$t_p$ (min)	$t_s$ (min)	$m_0$ (mg)	$m_{ads}$ (mg)	$q_{ads}$ (mg/g)
5	60	330	165	105,74	141
10	15	240	240	91,11	121,48
15	15	180	270	83,25	111

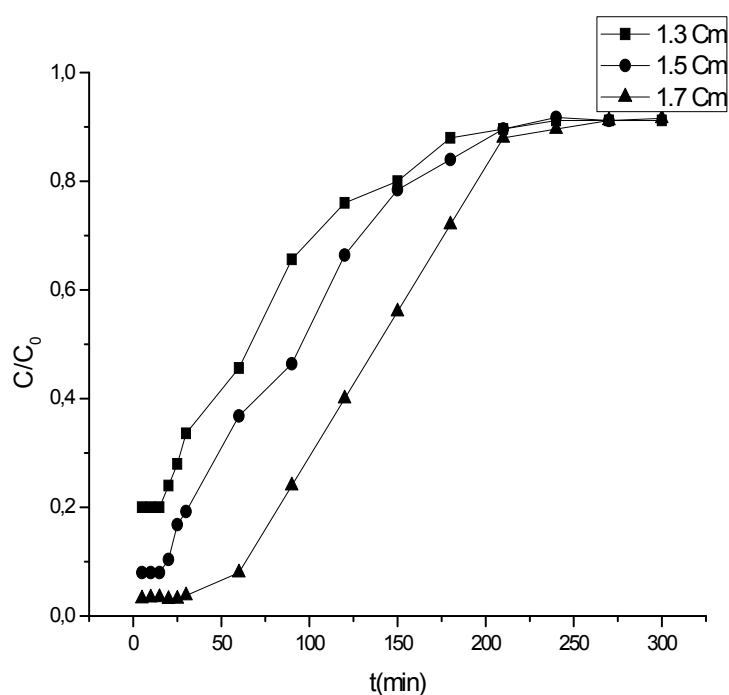
### III.5.1.3. Effet de la hauteur d'adsorbant

La figure III.43 représente la courbe de percée obtenue pour l'adsorption du RC sur CE900 pour différentes hauteur d'adsorbant 1,1 ; 1,3 ; et 1,7 Cm, à un débit constant de 10ml / min et une concentration initiale du RC de 100 mg/l.

La Figure III.43 et le tableau III.13 montrent que :

♦ Le temps de passage des courbes de percée, le temps de saturation et le rendement d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la hauteur d'adsorbant, cela peut être justifié par l'augmentation des sites actifs sur la surface du CE900, lorsque la masse d'adsorption augmente.

Plusieurs chercheurs ont trouvés des résultats similaires (Tan et al., 2008, Han et al., 2009, Yacoub et al., 2013).



**Figure III.43.** Courbe de percée relative à l'étude de l'influence de la hauteur d'adsorbant ( $C_0= 100$  mg/l, pH de solution,  $D=10$  ml/min,  $T= 20$  °C)

**Tableau III.13.** Paramètres des courbes de Percées en fonction de la hauteur d'adsorbant

Hauteur du lit (cm)	$t_p$ (min)	$T_s$ (min)	$m_0$ (mg)	$m_{ads}$ (mg)	$q_e$ (mg/g)	R%
1,3	15	180	180	71,92	143,84	39,44
1,5	15	240	240	91,11	121,48	43,33
1,7	30	240	270	128,36	128,36	47,54



### III.5.2. Modèles cinétiques d'adsorption du rouge Congo sur CE900

La cinétique d'adsorption du RC sur CE900 dans la colonne à lit fixe a été ajustée au modèle de Thomas et au modèle de Bohart Adams ci dessous.

#### III.5.2.1. Modèle de Thomas

Les résultats expérimentaux de l'adsorption du RC sur CE900 en colonne à lit fixe ont été ajustés au modèle de Thomas (figure III.44, III.45, et III.46) pour déterminer la constante de vitesse de Thomas ( $K_{Th}$ ) et la capacité maximale d'adsorption ( $q_0$ ). Le tableau III.16 représente les valeurs des paramètres de Thomas déterminés et les constantes relatives à différentes conditions expérimentales (l'effet de la concentration initiale, la hauteur du lit fixe, et du débit).

Le tableau III.14 montre que :

- ◆ La capacité d'adsorption a augmenté avec l'augmentation de la concentration du rouge Congo, mais la valeur de  $K_{Th}$  a diminué, cela peut être expliqué par la force motrice de la différence de concentration du rouge Congo dans l'adsorbant et l'adsorbât (**Aksu et Gönen, 2004, Han et al., 2007a**).

- ◆ La capacité d'adsorption a diminué avec l'augmentation du débit d'alimentation du rouge Congo, mais la valeur de  $K_{Th}$  a augmenté.

- ◆ La capacité d'adsorption a diminué avec l'augmentation de la masse d'adsorption du rouge Congo, mais la valeur de  $K_{Th}$  a augmenté.

- ◆ Les capacité d'adsorption  $q_e$  théorique et très proche aux résultats expérimentaux pour les conditions expérimentaux étudiés.

- ◆ A partir de nos résultats on peut conclure que le débit d'alimentation plus faible et la concentration plus élevée ont augmenté l'efficacité de la colonne à lit fixe.

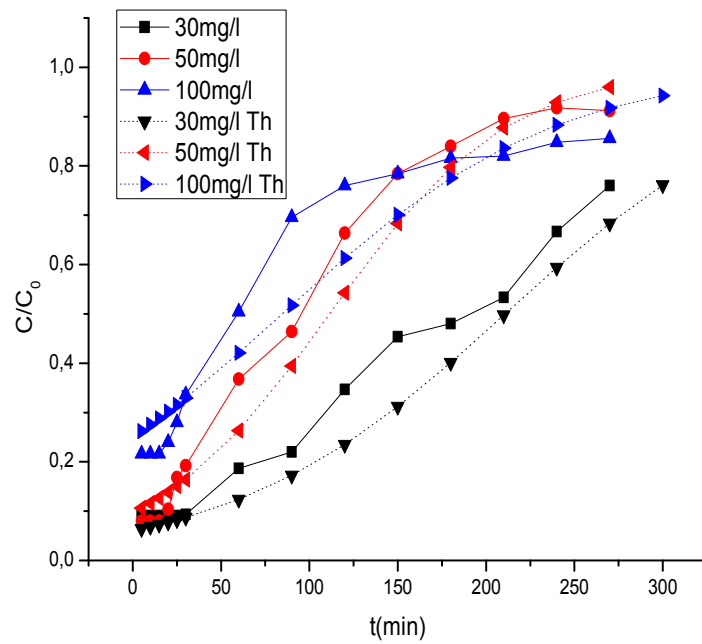


Figure III.44. Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence de la concentration du RC

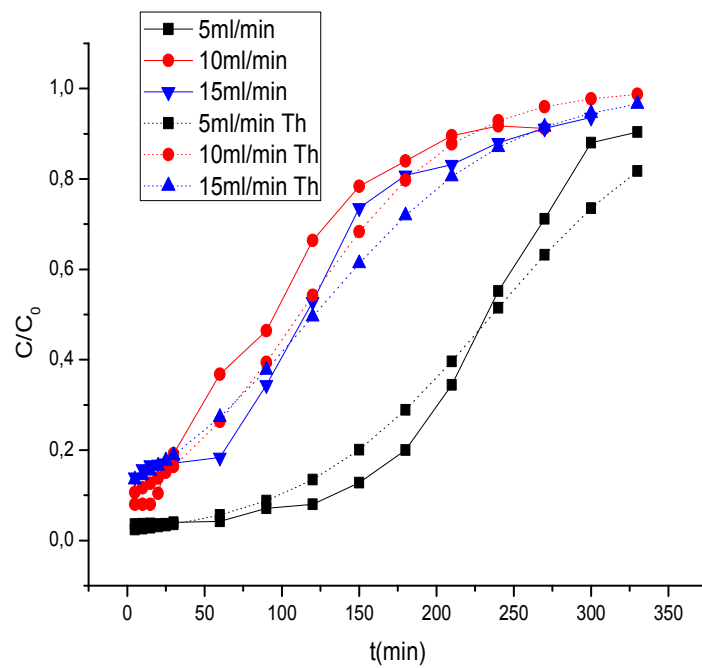
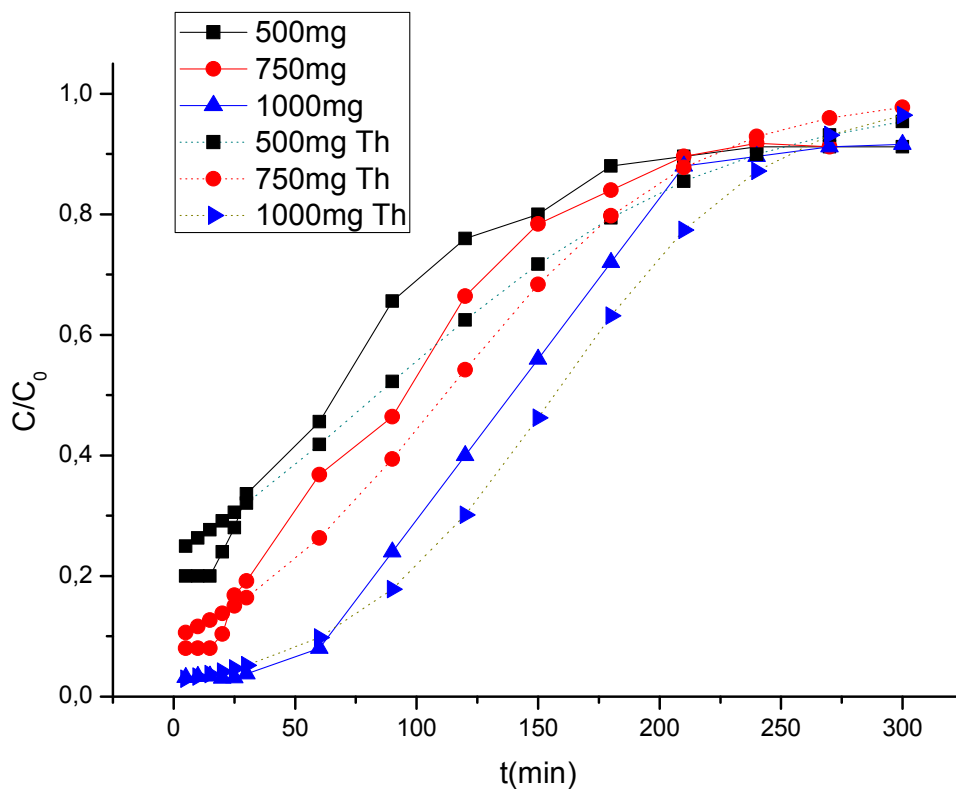


Figure III.45. Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation



**Figure III.46.** Modèle de Thomas relative à l'étude de l'influence de la hauteur d'adsorbant

**Tableau III.14.** Paramètres du modèle de Thomas

Paramètres	hauteur du lit (cm)			débit (ml/min)			concentration (mg/l)		
	1,3	1,5	1,7	5	10	15	30	50	100
$K_{th}$ (ml/min.mg)	0,32	0,36	0,54	0,32	0,36	0,38	0,45	0,38	0,36
$q_{Th}$ (mg/g)	116	83,33	72,96	84	83,33	78,59	64,91	73,48	83,33
$q_{expérimentale}$	143,84	121,48	128,36	141	121,48	111	63,15	76,77	121,48

### III.5.2.2. Modèle du Bohart-Adams

Le modèle cinétique d'Adams-Bohart a été appliqué pour ajuster les données expérimentales pour la description de la courbe de Percée (Figure III.47, 48, et 49). Les résultats expérimentaux de l'adsorption du RC sur CE900 en colonne à lit fixe ont été ajustés au modèle du Bohart-

Adams pour déterminer la constante de vitesse de Thomas ( $K_{AB}$ ) et la capacité maximale d'adsorption ( $N_0$ ). Le tableau III.17 donne les valeurs des paramètres du modèle de Bohart - Adams déterminés à différentes condition expérimentales (l'effet de la concentration initiale, la hauteur du lit fixe, et du débit).

Les figures III.47, III.48, III.49, montrés clairement qu'il existe un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, ce qui suggère que le modèle d'Adams-Bohart est valable pour la région de la concentration relative jusqu'à 0,7.

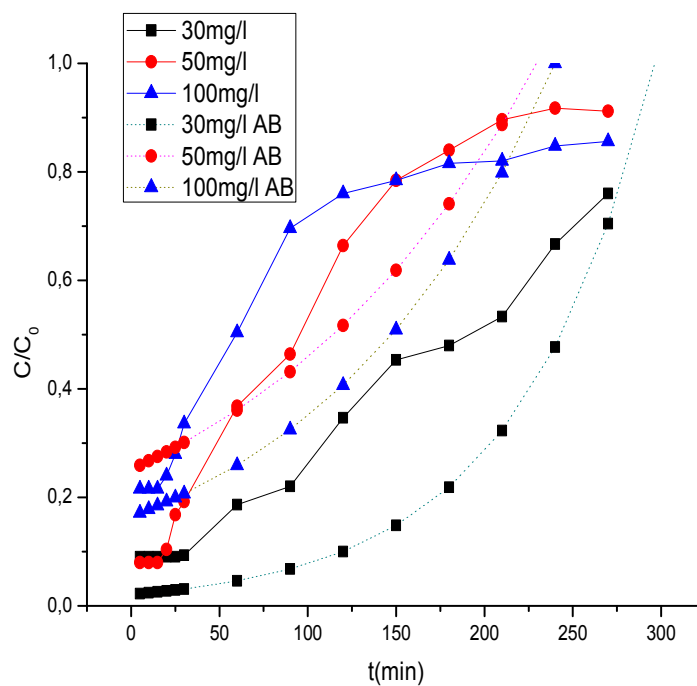


Figure III.47. Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence de la concentration du RC

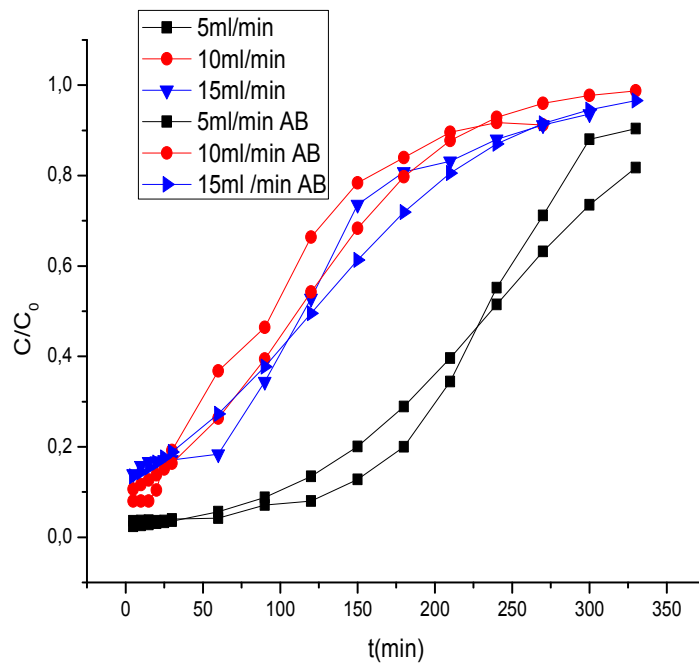


Figure III.48. Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence du débit d'alimentation

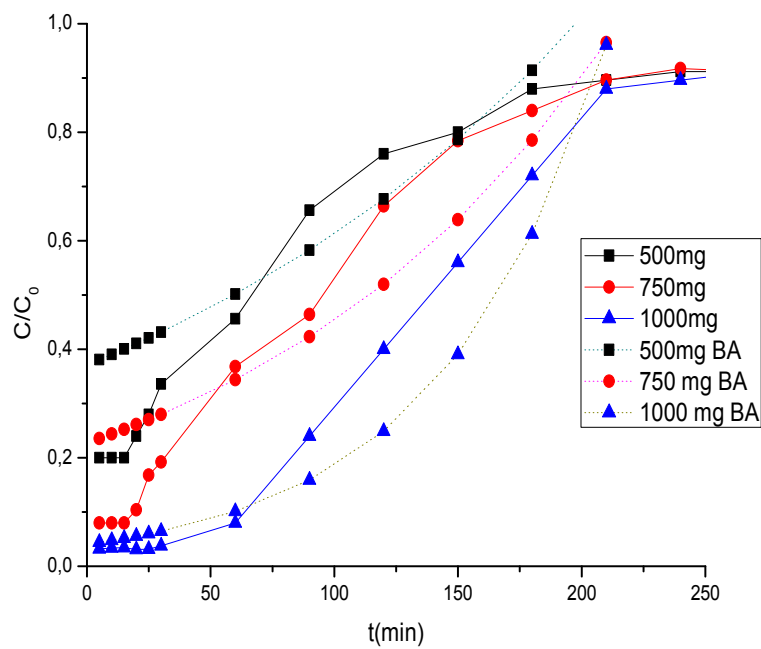


Figure III.49. Modèle de Bohart-Adams relative à l'étude de l'influence de la hauteur du CE900

Le tableau III.15 montre que :

♦ La capacité d'adsorption ( $N_0$ ) a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale du rouge Congo, mais les constantes ( $K_{AB}$ ) de la vitesse d'adsorption ont diminué, cela montre que la cinétique d'adsorption est dominée par le transfert de masse externe dans la phase initiale dans la partie initiale l'adsorption dans la colonne (Sariciz et al., 2014).

♦ La capacité d'adsorption ( $N_0$ ) a diminué avec l'augmentation de la masse d'adsorbant du rouge Congo, mais les constantes ( $K_{AB}$ ) de la vitesse ont augmenté.

♦ La capacité d'adsorption ( $N_0$ ) et les constantes ( $K_{AB}$ ) de la vitesse d'adsorption ont diminué avec l'augmentation du débit d'alimentation.

**Tableau III.15.** Paramètres du modèle d'Adams-Bohart

Paramètres	hauteur du lit (cm)			Débit (ml/min)			Concentration initiale (mg/l)		
	1,3	1,5	1,7	5	10	15	30	50	100
$K_{AB}$ (ml/min.mg)	0,045	0,07	0,15	0,13	0,068	0,075	0,43	0,12	0,075
$N_0$ (mg/g)	169,23	140,95	125,1	98,97	140,95	240	59,69	78,63	141,96
$q$ expérimentale	143,84	121,48	128,36	141	121,48	111	63,15	76,77	121,48

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'élimination des colorants synthétiques (le bleu de méthylène et le rouge Congo) et du Nickel sur P800, CEN, CE900, et CE900-Ni en mode discontinue, après on a étudié le piégeage du RC sur CE900 en mode continue.

Une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer l'effet de certains Paramètres (pH, Température, débit d'alimentation, concentration initial...) sur l'élimination des différentes polluants.

On conclusion de ce chapitre on peut dire que ;

- ◆ Pour le bleu de méthylène le charbon actif (P800) a donné les meilleurs résultats.
- ◆ Pour le rouge Congo l'algue traitée à 900 °C a donné les meilleurs résultats d'adsorption.
- ◆ Pour le Nickel, le procédé d'élimination par l'algue traitée est différent dans le cas de l'algue brute où c'est une adsorption, mais dans l'algue traitée c'est une précipitation.

# **Conclusion générale**

---



## Conclusion générale

---

L'objectif de cette étude est de valoriser des déchets agricoles (la pomme de pin et l'algue rouge *Corallina Elongata*) pour la préparation de bioadsorbants destinés à la dépollution des eaux.

La pomme de pin a été utilisée pour la préparation d'un charbon actif, plusieurs traitements ont été réalisés, mais le charbon actif présentant des propriétés intéressantes est celui préparé par pyrolyse sous atmosphère d'azote à 800°C.

Pour l'algue, au départ le but était de l'utiliser comme précurseur pour la préparation d'un charbon actif, cependant les différentes caractérisations réalisées ont montré que c'est une algue constituée principalement de matière minérale, elle est essentiellement une calcite contenant du magnésium sous forme  $(Ca, Mg)CO_3$ .

Concernant le charbon actif préparé par pyrolyse, sa caractérisation par BET a montré qu'il a une surface spécifique très importante de l'ordre de  $633m^2/g$ , la spectroscopie infrarouge a révélé l'existence de différentes liaisons chimiques pouvant ainsi être des sites actifs potentiels pour le phénomène d'adsorption, une large porosité hétérogène est mise en évidence par la microscopie électronique à balayage MEB.

Les résultats de l'étude d'adsorption du bleu de méthylène, du rouge Congo, et du Nickel sur nos adsorbants montrent que ;

La capacité d'adsorption de l'algue traitée et du charbon préparé sont bonne ce qui permet de les utiliser comme matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux chargées en métaux lourds ou en colorants synthétiques.

On a trouvé aussi que le charbon actif préparé a une bonne affinité pour le BM (colorant cationique), alors que l'algue traitée possède une affinité pour le rouge Congo (colorant cationique). Ce ci nous incite dans le futur de suggérer un procédé mixte pour les colorants anionique et cationique. Ce travail peut être aussi poursuivi par une étude de piégeage d'autre colorant et métaux et généraliser ensuite le procédé pour l'application dans les eaux industrielles.

# **Références Bibliographiques**

---

### A

- Abbasizadeh, S.**, Keshtkar A.R., Musavian, M.A., 2013. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol / titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium (VI) and thorium (IV) removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 220, 161-171.
- Abdel-Moneum, M.**, Ahmed, Alaa E., Ghazy, A.H., 2019. Adsorption Separation of Nickel from wastewater by using Olive Stones, *Adv. J. Chem. A*, 2, 79-93.
- Acemioglu, B.**, 2004. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371–379.
- Afshariani, F.**, Roosta, A., 2019. Experimental study and mathematical modeling of biosorption of methylene blue from aqueous solution in a packed bed of microalgae *Scenedesmus*, *J. of Clea. Prod.*, 225, 133-142.
- Aksas, D.A.**, 2012. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse doctorat.
- Aksu, Z.**, and F. Goñen. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Proc. Bioch.*, 39, 599–613.
- Alcaraz, L.**; López Fernández, A.; García-Díaz, I.; López, F.A. Preparation and characterization of activated carbon from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018, 36, 1331–1351.
- Aljeboree, A.M.**, Alshirifi, A.N. Alkaim, A.F., 2014. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. of Chem.*, 10, S3381–S3393.
- Allothman, Z. A.**, Habila, M. A., Ali, R., Abdel Ghafar, A., Hassouna, M. S., 2013. Valorization of two waste streams into activated carbon adsorption kinetics. Equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal, *Arab. J. of Chem.*, 7, 1148-1158

**Argun**, M. E., Durun, S., Karatas, M., Guru, M., 2008. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal, *Biore. Tech.*, 99, 8691-8698.

### B

**Ba-Abbad**, M.M., Kadhum, A.A.H., Mohamad, A.B., Takrif, M.S., Sopian, K., 2012. Synthesis and catalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols direct solar radiation. *Int. J. Electr., Sci.* 7, 4871-4888.

**Belaid**, K., Kacha, S. 2011. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 24(2), 131–144.

**Bernardino**, C.A.R., Mahler, C.F., Veloso, M.C.C., Romeiro, G.A. 2017. Preparation of Biochar from Sugarcane By-product Filter Mud by Slow Pyrolysis and Its Use like Adsorbent, *Was. Biom. Valo.*, 8, 2511–2521.

**Bhattacharyya**, K.G., Sharma, A. 2005. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pig.*, 65, 51-59.

**Bulut**, Y., Gül, A., Baysal, Z., Alkan, H., 2012. Adsorption of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by *Bacillus subtilis*, 49, 74–80.

### C

**Carina**, A., Refugio, B., Eduardo, S., Alcione, G., 2017. Phenol and methylene blue adsorption on heat-treated activated carbon: Characterization, kinetics, and equilibrium studies. *Ads. Sci. Tech.*, 35,789–805.

**Chairunisa**, S.D., Suratman, A., Tanaka, S., 2016. Shirasu Balloons and Polydopamine-Modified Shirasu Balloons for Adsorption of Methylene blue. *Water Air Soil Poll.*, 227, 412.

**Chang**, Y., Zhang, L., Hanjie Y., Li, Z., Hao, L., Ouyang, P. 2010. Desulfurization of gasoline using molecularly imprinted chitosan as selective adsorbents. *App. Bioch. and Biote.*, 160, 593-603.

- Chen, J. P.,** and M. S. Lin. 2001. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon; experimental and modeling studies. *Wat. Resea.*, 35:2385–2394.
- Chen, C.,** Wang, X., 2006. Adsorption of Ni (II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 9144–9149.
- Chitour, S.** 1992. *Chimie des surfaces*, Volume 2, edition OPU.
- Cruz-Olivares, J.,** Perez-Alonso, C., Barrera-Diaz, C., Urenanunez, F., Chaparro-Mercado, M., Bilyeu, B. 2013. Modelling of Lead (II) Biosorption by Residue of Allspice in a Fixed-Bed Column. *Chem. Eng. J.*, 228, 21-27.
- Culp, S.J.,** Beland, F.A., Heflich, R.H. 2002. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mut. Rease.*, 506/507, 55-63.

### D

- Dawood, S, Sen, T.K,** 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Reas.*, 46, 1933-1946.
- Dawood, S, Sen, TK, Phan C** (2017) Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bior. Tech.*, 46, 76-81.
- Deepak, P.,** Shikha, S., Pardeep, S. 2013. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab. J. of Chem.*, 10, S1445–S1451.
- Demiral, H.,** Uzun, I., 2010. Preparation and characterization of activated carbons from poplar wood (*Populus L.*). *Surface and Interface Analysis*, 42, 1338 - 1341.
- Djebar, M.** 2014. *Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants*. Doctorat en Science.

**Doğan**, M.Y., Ozdemir, Y., Alkan, M., 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes Pig.*, 75 (3), 701-713.

**Doğan**, M.Y., Abak, H., Alkan, M. 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J.Haz. Mat.*, 164, 172–181.

### E

**Ekrami**, E., Dadashian, F., Arami, M. 2015. Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Des. and Water Trea.*, 57, 1–11.

**Elaziouti**, A. Laouedj, N., Rose-Noëlle, V. 2016. Adsorption of Congo red azo dye on nanosized SnO<sub>2</sub> derived from sol-gel method. *Int. J. Ind. Chem.*, 7, 53–70.

**El Azzouzi**, M., 1999. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse Doctorat d'état.

**Eren**, E., 2008. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J.Haz. Mat.*, 159, 235-244.

**Errais**, E. 2011. Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.

### G

**Ganesh**, R. 1992. Fate of azo dye in sludges. *The Chim. Virginia polytechnic institute and state university*, 193.

**Ghasemia**, M., Zeinaly, M., ArashBavand, K., Nahi, A., Hamedrez, G., Fattahie, J.M., 2015. Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni (II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Pow. Tech.*, 274, 362-371.

**Giles**, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. of Coll. and Int. Sci.*, 47, 755-765.

**Guiza, S., Bagane, M., 2013.** Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1), 39–50.

**Guo, Z., Fan, J., Zhang, J., Kang, Y., Liu, H., Jiang, L., Zhang, C. 2016.** Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed micro porosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation. *J. of the Tai. Ins. of Chem. Eng.* 58, 290-296.

### H

**Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A. 2007a.** Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pig.*, 75, 143–149.

**Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. 2008.** Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *J. of Haz. Mat.*, 158, 65–72.

**Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A. 2009.** A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *J. of Haz. Mat.*, 162, 305–311.

**Hameed, B.H., Ahmad, A.A. 2009.** Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J. of Haz. Mat.*, 164, 870–875.

**Hameed, B.H. 2009.** Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *J. of Haz. Mat.*, 162, 939–944.

**Han, R., Wang, Y., YU, W., ZOU, W., SHI, J., Liu, H. 2007a.** Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *J. of Haz. Mat.*, 141, 713-718.

**Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Yuanfeng, W., Fuling, X., Cheng, J., Wang, Tang, M. 2009.** Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245,284–297.

**Hedi**, B.M., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir, G.L., Mosrati, R. 2011. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau :Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences De L'Eau*, 24, 209–238.

**Ho**, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions has sphagnum moss flat. *Water Res.*,34, 735-742.

**Huang**, L.H., Sun, Y.Y., Yang, T., Li, L., 2011. Adsorption behavior of Ni (II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation. *Desalination* 268, 12–19.

### J

**Jankowska**, H. Swiatkowski, Choma, A. Ellis Horwood, J. 1991. *Active carbon*. West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 280 pp.

**Jyoti**, S., Manisha, S., Soumen, Basu. 2017. Synthesis of mesoporous MgO nanostructures using mixed surfactants template for enhanced adsorption and antimicrobial activity. *J. of Env. Chem. Eng.*, 5, 3429-3438.

### K

**Kahraman**, S., Yalcin, P., Kahraman, H. 2012. The evaluation of low-cost biosorbents for removal of an azo dye from aqueous solution. *Water and Env. J.*, 26, 399-404.

**Karagoz**, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M. 2008. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bior. Tech.*, 99, 6214–6222.

**Keshtkar**, A.R., Hassani, M.A. 2014. Biosorption of thorium from aqueous solution by Ca-pretreated brown algae *Cystoseira indica*. *Korean J. Chem. Eng.*, 31(2), 289-295.

**Khelifi**, O., Nacef, M., Affoune, A.M., 2018. Nickel (II) Adsorption from Aqueous Solutions by Physico-Chemically Modified Sewage Sludge. *Iranian J. of Chem. and Chem. Eng.*, 37, 73-87.



**Kok**, B.T, Ahmad, Z.A., Bahman, A.H., Babak, S. 2016. Adsorption Mechanism of Microcrystalline Cellulose as Green Adsorbent for the Removal of Cationic Methylene Blue dye. *J.Chem.Soc.Pak.* 38, 04.

**Kratochvil**, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *J. Trends Biotechnology*, 16, 291-300.

**Kumar**, K.V., Porkodi, K. 2007. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *J. of Haz. Mat.*, 146, 214–226.

### L

**Lagergren**, S. 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1-39.

**Lakherwal**, D., Rattan, V. K., Singh, H.P., 2016. Studies on adsorption of Nickel by activated Carbon in a liquid fluidised bed reactor. *Can. Chem. Tran.*, 4, 121-132.

**Lim**, B.L., Namal, P., Tennakoon, D.T.B., Hei I., Dahri, M.K., Suklueng, M., 2017. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Arab. J.of Chem.*, 10, S3216–S3228.

### M

**Mahapatra**, A., Mishra, B.G., Hota, G. 2012. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites. *Cer. Int.*, 39, 5443–5451.

**Mahdi**, Z., El Hanandeh, A., Yu, K. 2016. Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass. *Was. Bio. Val.*, 8, 2061–2073.

**Mahmoud**, O., Abd El-Magied, I., Ali M.A., Hamdi, M.H., Mohammaden, T.F., Youssef, A.F., 2017. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using modified activated carbon: A kinetic and equilibrium study. *Dis. Sci. and Tech.*, 39, 862-873.

- Maneerung**, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., Wang, C.-H. 2016. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bio. Tech.*, 200, 350-359.
- Mechrafi**, E., 2002. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, Thèse de doctorat.
- Mills**, C., Bull, R.J., Cantor, K.P. 1998. Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable: rapport d'un groupe d'experts. *Maladie Chron. Canada*, 19, 3.
- Mirghiasi**, Z.; Bakhtiari, F.; Darezereshki, E.; Esmailzadeh, E. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 113-117.
- Mittal** A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K., 2010. *Coll. Int. Sci.*, 342, 518.
- Mudyawabikwa**, B., Mungondori, H.H., Tichagwa, L., Katwire, D.M. 2017. Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: kinetic and equilibrium studies. *Water Sci. Technol.*, 75, 2390-2402.

### N

- Najafi**, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2015. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using grapheme oxide and glycine functionalized graphene oxide. *J. of Mol. Liq.*, 208, 106–113.
- Namasivayam**, C., Kavitha, D. 2002. Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste author links open overlay panel. *Dyes and Pig.*, 54, 47-58.
- Nieminen**, M., Moilanen, M., Piirainen, S. 2007. Phosphorus allocation in surface soil of two drained peatland forests following wood and peat ash application – why effective adsorption on low sorptive soils?. *Sil. Fen.*, 41(3): 395–407.

### O

- Ofomaja**, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J., 2009. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *J. Hazard. Mater.*, 168, 909-917.
- Oliveira**, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D.F. 2008. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *J. of Haz. Mat.*, 155, 507–512.
- Özgül**, G.Ö. Adnan, Ö., Safa, A., Ferdi, G.H., 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Sur. Sci.*, 253, 4843-4852.

### P

- Pahlavanzadeh**, H., Keshtkar, A. R., Safdari, J., Abadi, Z. 2010. Biosorption of Nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 175, 304-310.
- Pagga**, U., Brown, D., 1986. The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemo.*, 15, 479-491.
- Park**, J., Min, D., Song, H., 2002. “Structural Investigation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> Slags via Fourier Transform Infrared Spectra”. *ISIJ International*, 42(1), 38–43.
- Pehlivan**, E., Arslan, G., 2007. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution–low cost biosorbents. *Fuel Pro. Tech.*, 88, 99–106.
- Pinta**, M., 1962. *Recherches et dosage des éléments traces*. Dunod, Paris, 726 pp.
- Ponnusamy**, S.K., Subramaniam, R., 2007. Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology. *Int. J. of Ind. Chem.*, 4, 17-27.

### R

- Rachidi**, M. H. 1994. Étude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques, Mémoire de CEA.
- Rajic**, N., Stojakovic, D., Jovanovic, N., Zabukovec L., Mazaj, M., Kaucic, V., 2010. Removal

of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite And preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Appl. Surf. Sci.* 257, 1524-1532.

**Ramachandran, V., D'Souza, S.F., 2013.** Adsorption of nickel by Indian soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 13, 165-173.

**Ramlah, A.R., Jawad, A.H., Mohd, A.M., Nur, N.K., 2016.** KOH-activated carbon developed from biomass waste: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene blue uptake. *Des. and Water Trea.*, 57, 27226-27236.

**Rouquerol, J., Rouquerol, F., Sing, K. S.W., Llewellyn, P., Maurin, G. 2014.** Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press.

**Royer, B., Natali, F.C., Lima, E.C., Vagheti, G.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C., 2009.** Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *J. of Haz. Mat.*, 164, 1213–1222.

### S

**Sabouni, R., Aidan, A., Alobeidli, A., Lahib, F., Husni, H., Kassermally, R., Jarmakani, S., 2019.** Adsorption kinetics and thermodynamics of Methylene Blue by HKUST-1, *Des. and Water Trea.*, 38, 301–312.

**SADAF, S., BHATTI, H. N., ALI, S., REHMAN, K.U., 2013.** Removal of Indosol Turquoise FBL dye from aqueous solution by bagasse, a low cost agricultural waste: batch and column study, *Des. and Water Trea.*, 1-15.

**Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., Assabbane, A., 2014.** Étude de l'adsorption du bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *J. Mater. Environ. Sci.*, 6 (2), 397-406.

**Sandell, E.B., 1952.** Colourimetric determination of traces of meter, Interscience Publish., New York, 673 p.

**Santé Canada.** 1999. Chloration de l'eau, votre santé et vous.

**Sen, T.K.,** 2012. Agricultural by-product biomass for removal of pollutants from aqueous solution by adsorption. *J.Env. Res. and Dev.*, 6, 523-533.

**Seyed, M., Rahman, S., Mohamad R., Gomaa A., Hamidreza S.,** 2019. Removal of congo red azo dye from aqueous solution by ZnO nanoparticles loaded non multiwall carbon nanotubes, 106, 150-155.

**Shaban, M., Abukhadra, M.R., Aslam Parwaz Khan, A.A., Jibali, B.M.,** 2017. Removal of Congo red, methylene blue and Cr (VI) ions from water using natural serpentine. *Journal of the Tai. Inst. of Chem.Eng.*, 82,102–116.

**Sharmeen, A., Tushar, K.S., Ming, A., Hiroshi, N.,** 2015. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Des. and Water Trea.*, 57, 1–21.

**Shukla, S.R., Pai, R.S., Shendarkar, A.D.,** 2006. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibers. *Sepa. Puri.Tech.*, 47, 141-147.

**Soltes, E., Elder, T.,** 1981. *Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass*, CRC Press, Boca Raton.

**Song, Z., Chen, L., Hu, J., Richards, R.,** 2009. NiO (111) nanosheets as efficient and recyclable adsorbents for dye pollutant removal from wastewater. *Nanot.*, 20, 275707.

**Sulaymon, A.H., Mohammed, A.A., Al-Musawi, T.J.** 2013. Removal of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using biosorption: equilibrium and kinetic studies, *Desalin. Water Treat.*, 51, 4424-4438.

### T

**Taha, A.A., Ahmed, A.M., Abdel Rahman, H.H., Abouzeid, F.M., Abdel Maksoud, M.O.,** 2016. Removal of nickel ions by adsorption on nano-bentonite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J.Disp. Sci. Tech.*, 38,757-767.

- Tan**, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of basic dye on high surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Haz. Mat.*, 154, 337–346.
- Tay**, T., Erdem, M., Ceylan, B., Karagöz, S., 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbon produced from Soybean oil cake by KOH activation. *Bior.*, 7. 3175-3187.
- Toor**, M., Jin, b., 2012. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.*, 187, 79–88.
- Tufenkji**, N., Elimelech, M., 2004. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. *Langmuir*, 20, 10818 – 10828.

### U

- Uddin**, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater.*, 164, 53-60.

### V

- Veera**, M.B., Krishnaiah, A., Ann, J.R., Edgar D.S., 2008. Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent. *Sep. Sci. Tech.*, 43, 1365-1381.

### W

- Wang**, J., Junqing, X., Ning, W., 2017. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption on 2D nanolamellar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. of Exp. Nanosc.*, 12, 297-307
- Weber**, W.J., Morriss, J. C., Sanit, J., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31-60.
- Weike**, Z., Ying, L., Jiawei, W., Yanrong, Z., Zeyu, G., Yanqing, Y., Kai, Yang., 2019. Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, 174, 100-109.

**Willmott**, N.J., Guthrie, J.T., Nelson, G., 1998. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *J. Soci Dyers and Colou. Ban.*, 114, 38-41.

**Wu**, Z.B., Zhong, H., Yuan, X.Z., et al., 2014. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Res.*, 67, 330–344.

### X

**Xia**, H., Chen, L., Fang, Y. 2014. Highly Efficient Removal of Congo red from Wastewater by Nano-Cao. *Sep. Sci. and Tech.*, 48, 2681-2687.

**Xie**, W., Huang, X., 2006. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catal. Lett.*, 107, 53–9.

### Y

**Yagub**, M.T., Sen, T.K., Ang, M., 2013. Removal of cationic dye methylene blue from aqueous solution by ground raw and based modified pine cone powder. *Env. Ear. Sci.*, 71, 1507-1519.

**Yao**, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., Zhu, Z., 2010. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, *Bior. Tech.*, 101, 3040–3046.

### Z

**Zenasni**, M.A., Benfarhi S., Merlin A., Molina S., George B., Meroufel B., 2013. Adsorption of Nickel in aqueous solution onto natural Maghnite, *Mat. Sci. Appl.*, 4, 153-161.

**Zhang**, J., Yan, X., Hu, M., Hu, X., Zhou, M. 2018. Adsorption of Congo red from aqueous solution using ZnO-modified SiO<sub>2</sub> nanospheres with rough surfaces. *J. Mol. Liq.*, 249, 772–778.

**Zhou**, Y., Ge, L., Fan, N., Xia, M., 2018. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder, *Ads. Sci. Tech.*, 36, 1310–1330.

**Ziane**, S., Bessaha, S., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A. 2018. Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: *Perf. Mech.*, 249, 1245-1253.