

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences de la Matière **Filière : Chimie**
Spécialité : Chimie des Matériaux

Présentée par
HAYOUN Bahdja

Thème

Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés.

Soutenue le : 31/03 /2022

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BERKANI Madjid	Professeur	Univ. de Béjaïa	Président
Mr BOUROUNA Mustapha	Professeur	Univ. de Béjaïa	Rapporteur
Mr OUHENIA Salim	Professeur	Univ. de Béjaïa	Examineur
Mr FERKHI Mosbah	Professeur	Univ. de Jijel	Examineur
Mr KHELILI Smail	Professeur	Univ. de Jijel	Examineur
Mr ADDALA Abderezak	M.C.A	Univ. de Sétif	Membre invité

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Avant tout, Dieu merci, tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pendant la réalisation de cette thèse.

Les travaux décrits dans cette thèse ont été finalisés dans le cadre du projet national exceptionnel P.N.E 2019/2020 pour la finalisation de thèses de doctorat algérien à l'aide d'une bourse de mobilité entre l'Algérie et l'Espagne. Je tiens en conséquence, à remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérienne pour son soutien financier tout au long de mon stage longue durée.

Ce travail de thèse est réaliser au :

Laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences exactes, sous la direction du Prof Mustapha BOUROUINA que je tiens à lui exprimer tous mes remerciements les plus vifs pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de m'encadrer. Je le remercie également pour sa grande disponibilité, pour la patience et pour le soutien inestimable qu'il a su m'apporter au cours de ces années.

Laboratoire de Bioengineering & Sustainable Processes (BIOSUV), département de génie chimique, Université de Vigo sous la codirection du Prof. Dr. Maria Angeles Sanroman, et Prof. Dr. Marta Pazos Curias, que je tiens à remercier vivement pour leurs accueils chaleureux, leurs disponibilités, leurs conseils judicieux et pour toutes les informations qu'elles m'ont transmises au cours de la période de formation. Que toutes les personnes qui font partie du groupe de laboratoire Bioengineering & Sustainable Processes trouvent ici mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur BERKANI Madjid, Professeur de l'université de Béjaia, pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également Monsieur OUHNIA Salim, Professeur de l'université de Béjaia, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements à Monsieur FERKHI Mosbah, et à Monsieur KHELILI Smail, Professeurs de l'université de Jijel, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur ADDALA Abderezak, M.C.B de l'université de Sétif, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Merci à tous les membres de jury d'avoir bien voulu juger ce travail et participé à son amélioration.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements au Prof. Saliha BOUROUINA-Bacha pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail de recherche.

Je remercie tout particulièrement mes parents d'être mes références pour l'effort quotidien et travail bien fait. Mes frères et ma sœur. Pour m'avoir toujours soutenu inconditionnellement dans toutes mes décisions, pour s'être levé dans les mauvais moments et avoir ri avec moi dans les bons moments.

À mon Mari, ma moitié. Qui a vécu avec moi au jour le jour de cette étape. Merci.

Un merci aussi à tous ceux que j'ai côtoyés pendant mes années de formation en Algérie ainsi qu'en Espagne et que je n'ai pas cités, qu'ils soient enseignants, chercheurs, doctorants, stagiaires ou techniciens/techniciennes. Je vous souhaite à tous une bonne continuation et je n'oublierai jamais les agréables moments passés ensemble.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail. Un grand merci à tous.

Dédicaces

*A tout ceux qui, m'en soutenu
Tous ceux qui j'aime et m'aiment
Je dédie ce modeste travail.*

Bahdja

Abréviation

CM	Chlorure de méthylthioninium.
BM	Bleu de méthylène.
BPA	Bisphénol A.
2,4-DNP	2,4-Dinitrophénol.
GGT	Coquilles des graines de tournesol.
CGTN	Coquilles des graines de tournesol naturelles.
CGTA	Coquilles des graines de tournesol traité à l'acide.
ND	Noyaux de dattes.
CA	Charbon actif.
COV	Composés organiques volatils.
COsV	Composés organiques semi-volatils.
MOFs	Metal-organic frameworks.
COFs	Covalent organic frameworks.
OMS	Organisation Mondiale de la Santé.
EPA	Environmental Protection Agency "Agence de Protection de l'Environnement".
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
FAO	Food Alimentation Organization "Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture".
USEPA	United States Environmental Protection Agency "Agence américaine de protection de l'environnement".
EFSA	European Food Safety Authority " Autorité européenne de sécurité des aliments".
ECHA	European Chemicals Agency " Agence européenne des produits chimiques".
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry " Agency for Toxic Substances and Disease Registry ".
D-R	Dubin-Radushkevich.
GBS	Général Brouers-Sotolongo.
BS	Brouers-Sotolongo.
HS	Hill-Sips.
BG	Brouers-Gaspard.

Abréviation

BSf	Fractal Broues-Stolongo.
PPO	Pseudo-premier ordre.
PSO	Pseudo-seconde ordre.
F-PPO	Fractal pseudo-premier ordre.
F-PSO	Fractal pseudo-seconde ordre.
BB	Box-Behnken.
T-student	Test student.
ANOVA	Analyse des Variances.
CAS	Chemical Abstract Service.
MSR	Méthodologie de surface de réponse.
BET	Brunauer, Emmett et Teller.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
UV-Vis	Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.
pH_{PCZ}	pH du Point de Charge Zéro.
RAF	Réacteur agité fermé.
KOH	Hydroxyde de potassium.
CO₂	Dioxyde de carbone.
K₂CO₃	Carbonate de potassium.
HCl	Acide chlorhydrique.
NaOH	Hydroxyde de sodium.
H₂SO₄	Acide sulfurique.
ZnCl₂	Chlorure de zinc.
H₃PO₄	Acide phosphorique.
NaCO₃	Carbonate de sodium.
FeCl₃	Chlorure de fer (III).
NaCl	Chlorure de sodium.
CH₃OH	Méthanol.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Diverses Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées.....	15
Figure I.2 : Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes.....	19
Figure I.3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	23
Figure I.4 : Représentation schématique d'un matériau poreux avec différents types de pores	46

Chapitre III

Figure III.1 : Image des CGTN (10 μm).....	92
Figure III.2 : Spectres infrarouges des CGTN avant et après adsorption du CM.....	93
Figure III.3 : Représentation de l'évolution de : (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM en termes de temps de contact et de concentration initiale de CM (Conditions : masse des CGTN : 2 g/L, pH : 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C)	96
Figure III.4 : Représentation de l'effet de la masse des CGTN sur, (a) la quantité adsorbée, (b) le rendement d'adsorption du CM, (Conditions : concentration initiale de CM de 60 mg/L, pH : 6, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C)	98
Figure III.5 : Représentation de l'effet de pH de la solution sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM par les CGTN, (conditions : concentration initiale de CM 60 mg/L, masse des CGTN : 2,5 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).....	99
Figure III.6 : Représentation de l'effet de la température sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM par les CGTN, (conditions : concentration initiale de CM : 60 mg/L, masse des CGTN : 2,5 g/L, pH : 6, vitesse d'agitation 300 tr/min à 25°C)	100

Liste des figures

- Figure III.7 :** Représentation modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du CM par les CGTN à différentes concentrations du CM, $T=25^{\circ}\text{C}$ 103
- Figure III.8 :** Représentation des effets principaux sur la variation de la réponse (R%) 113
- Figure III.9 :** Représentation des effets d'interaction sur la variation de la réponse (R%) 113
- Figure III.10 :** Représentation du tracé de la surface de réponse de R%, (a) interaction $C_i * m$, (b) interaction $C_i * \text{pH}$, interaction $m * \text{pH}$ 115
- Figure III.11 :** Représentation des tracés des conditions optimales pour une efficacité maximale d'adsorption du MC sur les CGTN, (a) : C_i (mg/l) concentration initiale du CM, (b) : m (g/L) masse des CGTN, et (c) : pH de la solution 115

Chapitre IV

- Figure IV.1 :** Représentation de l'évolution du rendement d'adsorption du BPA en termes de traitement à l'acide sulfurique. (Conditions : concentration du BPA : 50 mg/L, masse d'adsorbants : 1,5 g/L, pH 2,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C) 127
- Figure IV.2 :** Images (a) : CGTN, (b) : CGTA75 (10 μm) 129
- Figure IV.3 :** Spectres infrarouges des CGTN, CGTA75 avant et après adsorption du BPA 131
- Figure IV.4 :** Variation du temps de demi-absorption en fonction des conditions expérimentales ; (a) : pH de la solution (2-7), (b) : masse d'adsorbant (0,5-1,5 g/L), (c) concentration initiale de BPA (30-125 mg/L) 132
- Figure IV.5 :** Représentation de l'évolution, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du BPA en termes de temps de contact et de concentration initiale de BPA, (Conditions : masse de CGTA75 : 1,5 g/L, pH 2, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C) 134

Liste des figures

- Figure IV.6 :** Représentation de l'effet de la masse de l'adsorbant CGTA75 sur, (a) la quantité adsorbée, (b) le rendement d'adsorption du BPA, (Conditions : concentration initiale du BPA de 50 mg/L, pH 2, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C) 135
- Figure IV.7 :** Représentation de l'effet de pH de la solution sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du BPA par l'adsorbant CGTA75, (conditions : concentration initiale de BPA 50 mg/L, masse de ACS75 : 1,5 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C)..... 137
- Figure IV.8 :** Représentation des allures obtenues par l'application des modèles cinétiques, (a) classiques, (b) fractal pour les données expérimentales d'adsorption du BPA sur CGTA75 pour différentes concentrations initiales de BPA, (Conditions : masse de CGTA75:1,5g/L, pH : 2, T= 25°C) 139
- Figure IV.9 :** Représentation des allures obtenues par l'application du modèle de Weber et Morris aux données d'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75 obtenu sous diverses concentrations initiales de BPA, (Conditions : masse de CGTA75: 1,5g/L, pH : 2, T= 25°C)..... 141
- Figure IV.10:** Représentation de l'effet de la concentration d'adsorbat sur, (a) les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante, (b) l'évolution de la diffusivité intraparticulaire dans l'adsorbant, (conditions : masse de CGTA75 : 1,5 g/L, pH : 2, T= 25°C)..... 142
- Figure IV.11 :** Représentation de l'effet de la masse de l'adsorbant sur, (a) les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante, (b) l'évolution de la diffusivité intraparticulaire, (Conditions : C_0 de BPA : 50 mg/L, pH : 2, T=25 °C) 143
- Figure IV.12 :** Représentation des allures obtenues par l'application du modèle de Vermeulen et de sa variante fractale aux données d'adsorption du BPA sur l'adsorbant pour, (a) deux concentrations initiales de BPA, (b) deux masses d'adsorbant, (Conditions : pH : 2, T= 25 °C, (a) masse de CGTA75 : 1,5g/L, (b) [BPA] : 50 mg/L) 145
- Figure IV.13 :** Représentation des allures obtenues par l'application des modèles cinétiques classiques PPO et cinétique fractal de Weibull aux données d'adsorption du

Liste des figures

BPA sur les CGTN et CGTA75, (Conditions : $[BPA]_0$: 50mg/L, masse : 1,5g/L, pH : 2, T=25°C).....	146
--	-----

Chapitre V

Figure V.1 : Image du CA (10 μ m).....	168
---	-----

Figure V.2 : Spectre infrarouge du CA	169
--	-----

Figure V.3 : Évolution de, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du 2,4-DNP en termes de temps de contact et de concentration initiale du 2,4-DNP, (Conditions : masse du CA: 0,5 g/L, pH : 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C)..	172
--	-----

Figure V.4 : Evolution de la quantité d'adsorption et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de la masse du CA, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, pH 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C)	174
---	-----

Figure V.5 : Evolution de la quantité et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de pH de la solution, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, masse du CA : 0,7 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).....	175
---	-----

FigureV.6 : Evolution de la quantité et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de température de la solution, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, masse du CA : 0,7 g/L, pH : 7. vitesse d'agitation : 300 tr/min)	176
---	-----

Figure V.7 : Représentation modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du 2,4-DNP par le CA pour différentes concentrations à T=25°C.....	179
---	-----

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les avantages et les limites des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des différents polluants	16
Tableau I.2 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	20
Tableau I.3 : Synthèse de quelques travaux réalisés sur l'étude de l'adsorption de différents polluants par les coquilles des graines de tournesol, naturelles ou modifiées.	53
Tableau I.4 : Synthèse de quelques travaux réalisés sur l'étude de l'adsorption de différents polluants par les noyaux de dattes, naturels ou modifiés.....	55

Chapitre II

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et moléculaires du chlorure de méthylthioninium.	82
Tableau II.2 : Propriétés chimiques et moléculaires du bisphénol A	83
Tableau II.3 : Propriétés chimiques et moléculaires du 2,4-Dinitrophénol	84

Chapitre III

Tableau III.1 : caractéristiques physicochimiques des CGTN	91
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du CM sur les CGTN selon les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre	102
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du CM sur les CGTN selon le modèle de diffusion intra-particulaire	104
Tableau III.4 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption.....	105
Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du CM sur les CGTN à différentes températures	107
Tableau III.6 : Variables indépendantes et leurs niveaux (domaine d'étude)	108

Liste des tableaux

Tableau III.7 : Matrice des expériences avec les facteurs codés, non codés et la réponse	109
Tableau III.8 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse R%.....	110
Tableau III.9 : L'analyse des variances du modèle.....	111

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques physicochimiques des CGTN et CGTA75.....	128
Tableau IV.2. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classique et fractal à différentes concentrations initiales de BPA.....	146
Tableau IV.3: Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classiques et fractals à différentes masses d'adsorbant CGTA75	148
Tableau IV.4. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classiques et fractals à différents pH initiaux de la solution.....	150
Tableau IV.5: Valeurs des diffusivités, des erreurs d'ajustement et des coefficients de corrélation R^2 des modèles Vermeulen et Fractal Vermeulen.....	152
Tableau IV.6: Valeurs des diffusivités intraparticulaires de l'adsorbant traité CGTA75 et des coefficients de transfert de masse dans le film liquide	153
Tableau IV.7 : Les valeurs des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption, les erreurs d'ajustement et le coefficient de détermination correspondante	156

Chapitre V

Tableau V.1 : Caractéristiques physicochimiques du CA	168
Tableau V.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du 2,4-DNP sur l'adsorbant selon les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.....	178
Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA selon le modèle Diffusion intraparticulaire	180
Tableau V.4 : paramètres des modèles isothermes d'adsorption	182
Tableau V.5 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système "2,4-DNP-CA"	183

Table des Matières

Remerciement	
Dédicace	
Abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revu bibliographique	
I. Introduction.....	6
II. Revue bibliographique	7
Partie I. Pollution	7
I.1. Pollution de l'environnement	7
I.2. Pollution de l'eau (aquatique).....	7
I.3. Sources de pollution de l'eau	8
I.3.1. Les sources naturelles.....	8
I.3.2. Les sources microbiologiques.....	8
I.3.3. Les sources urbaines.....	9
I.3.4. Les sources agricoles.....	9
I.3.5. Les sources industrielles.....	9
I.4. Polluants	10
I.5. Types de polluants	10
I.5.1. Polluants inorganiques	10
I.5.2. Polluants organiques	11
I.5.2.a Colorants.....	12
I.5.2.b Composés phénoliques	13
I.6. Impact sur l'environnement.....	14
I.7. Technologies de traitement des eaux	14
Partie II. Adsorption.....	18
II.1. Définition	18
II.2. Types d'adsorption	19
II.3. Facteurs influençant les performances d'adsorption	20

Table des Matières

II.3.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant	21
II.3.2. pH du milieu	21
II.3.3. Temps de contact adsorbant-adsorbant	21
II.3.4. Concentration de l'adsorbant.....	22
II.3.5. Masse de l'adsorbant.....	22
II.3.6. Température du milieu	22
II.4. Isothermes d'adsorption	22
II.5. Modèles isothermes d'adsorption en phase liquide	25
II.5.1. Modèles isothermes classiques (canoniques)	26
II.5.2. Modèles isothermes fractals	30
II.6. Modèles cinétiques d'adsorption	32
II.6.1. Modèles basés sur la réaction cinétique	34
II.6.2. Modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion	38
II.7. Étude thermodynamique	43
Partie III. Matériaux adsorbants.....	45
III.1. Définition	45
III.2. Caractéristiques	45
III.3. Différents types d'adsorbants.....	46
III.3.1. Charbon actif industriel	47
III.3.2. Adsorbants alternatifs	47
III.4. Efficacité des ressources et valorisation des résidus autant que adsorbants	47
III.4. 1. Déchets industriels.....	48
III.4.2. Déchets alimentaires.....	48
III.4.3. Déchets agricoles solides	49
III.5. Utilisation des déchets agricoles solides comme adsorbants	50
III.5.1. Naturels.....	50
III.5.2. Prétraités	50
III.5.3. Préparation du charbon actif	51
III.5.3.a) Pyrolyse.....	51
III.5.3.b) Activation.....	51
III.6. Adsorption sur des déchets agricoles lignocellulosiques.....	52
III.7. Les coquilles des graines de tournesol.....	52
III.8. Les noyaux de dattes.....	54

Table des Matières

Partie IV. Plans d'expériences	57
IV.1. Généralité.....	57
IV.2. Objectifs.....	57
IV.3. Méthodologie de surface de réponse.....	59
III. Références	60

Chapitre II : Méthodes / Matériels

II.1. Introduction	78
II.2. Techniques de caractérisation structurale et morphologique	78
II.2.1. Analyse textural	78
II.2.2. Méthode de déplacement des liquides	78
II.2.2. a) Densité réelle	79
II.2.2. b) Densité apparente	79
II.2.2. c) Volume poreux	79
II.2.2. d) Porosité.....	79
II.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	80
II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	80
II.2.5. Spectrophotométrie UV-Vis.....	80
II.2.6. Détermination du pH du Point de Charge Zéro (pH _{PCZ})	81
II.3. Réactifs chimiques.....	82
II.3.1. Les polluants modèles.....	82
II.3.1. a) Chlorure de méthylthioninium.....	82
II.3.1. b) Bisphénol A.....	83
II.3.1. c) 2,4-Dinitrophénol.....	84
II.3.2. Autres réactifs.....	85
II.4. Expériences d'adsorption dans un réacteur agité fermé (RAF) ou Batch.....	85
II.5. Calcul des quantités adsorbées	86
II.6. Références	88

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles des graines de tournesol naturelles

III. 1. Introduction.....	89
III.2. Préparation et caractérisations du matériau adsorbant.....	91
III.2.1. Préparation et collection des coquilles des graines de tournesol	91

Table des Matières

III.2.2. Caractérisations	91
III.2.2. a) Surface spécifique et autres caractéristiques physicochimiques	91
III.2.2. b) Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	92
III.2.2. c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	92
III.3. Expérience d'adsorption	94
III.4. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption.....	95
III.4.1. Étude de l'effet du temps de contact adsorbant-adsorbé et de la concentration initiale du CM.....	95
III.4.2. Étude de l'effet de la masse d'adsorbant	96
III.4.3. Étude de l'effet de pH de la solution	98
III.4.4. Étude de l'effet de la température de la solution.....	99
III.5. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application des modèles classiques ...	100
III.5.1. Modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre	101
III.5.2. Modèle de diffusion intraparticulaire et mécanismes d'adsorption	102
III.6. Étude des isothermes d'adsorption par application des modèles classiques.....	104
III.7. Étude thermodynamique	106
III.8. Modélisation et optimisation de l'adsorption du CM sur les CGTN par un plan expérimental Box-Benken.	107
III.8.1. Choix des facteurs	107
III.8.2. Choix du plan expérimental	108
III.8.3. Élaboration du modèle.....	108
III.8.4. Plans d'expérience et analyse statistique	109
III.8.4. a) Estimation des Coefficients par régression pour la réponse R%.....	109
III.8.4. b) Analyse des Variances (ANOVA)	111
III.8.5. Étude des effets principaux et d'interaction.....	112
III.8.5. a) Effets principaux	112
III.8.5. b) Effets d'interaction	113
III.8.6. Surface de réponse et optimisation.....	114
III.9. Conclusion	116
III.10. Références.....	118
Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées	
IV.1. Introduction.....	123

Table des Matières

IV.2. Préparation des coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées.	125
IV.3. Expérience d'adsorption	125
IV.4. Étude de l'effet du traitement par acide sulfurique sur le rendement d'adsorption du BPA	126
IV.5. Caractérisations des adsorbants	127
IV.5.1. Surface spécifique et autres caractéristiques physicochimiques.....	127
IV.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	128
IV.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	129
IV.6. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption	131
IV.6.1. Étude de l'effet du temps de contact	131
IV.6.2. Étude de l'effet de la concentration initiale du BPA.....	132
IV.6.3. Étude de l'effet de la masse d'adsorbant	134
IV.6.4. Étude de l'effet du pH de la solution.....	136
IV.7. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application de différents modèles, classiques et fractals.....	137
IV.8. Étude des isothermes d'adsorption par application de différents modèles, classiques et fractals	154
IV.9. Conclusion	158
IV.10. Références.....	159

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V. 1. Introduction	165
V.2. Préparation et caractérisation du charbon actif	167
V.2.1. Préparation et collection des noyaux de dattes.....	167
V.2.2. Préparation du charbon actif à partir les noyaux de dattes	167
V.2.3. Caractérisation du charbon actif.....	167
V.2.3. a) Méthode de déplacement des liquides et pH_{PCZ}	167
V.2.3. b) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	168
V.2.3. c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	169
V.3. Expérience d'adsorption	170
V.4. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption.....	171
V.4.1. Étude de l'effet de la concentration initiale du 2,4-DNP et détermination du temps de contact adsorbant-adsorbé.....	171
V.4.2. Étude de l'effet de la masse du CA	173

Table des Matières

V.4.3. Étude de l'effet du pH.....	174
V.4.4. Étude de l'effet de la température.....	176
V.5. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application des modèles classiques	177
V.5.1. Modèles cinétiques pseudo premier-ordre et pseudo seconde-ordre.....	177
V.5.2. Modèle de diffusion intraparticulaire et mécanisme d'adsorption.....	178
V.6. Étude des isothermes d'adsorption par application des modèles classiques.....	180
V.7. Étude thermodynamique.....	182
V.8 : Conclusion.....	184
V.9 : Références.....	185
Conclusion générale.....	190
Annexes	
Production scientifique	
Résumés	

Agzul

Aluḡu n waman d aḡen i d-derran, ḡal mi ara xelḡen yizuliyen i d-tekken seg yirmad n temḡuri, ama s wudem usrid neḡ arusrid ḡer yiḡbula n waman, war ma ssazdyen-ten, sakin titiknikiyin yeddān ḡer sdat, tid i d-yufraren deg uḡeffi n waman iluḡen, neḡ n yimejran am usummu n wammus.

Aman-nni yuzdayen ttuḡalen sseftayen deg-sen tadamsa, rnu ḡur-sen azal i seān deg tudert n twennaḡḡ, acku yess-sen i nenneḡ isuddas ibyudigraden.

Deg tezrawt-a neekkez aḡas ḡef usemres n yiḡḡumman n tfellaḡt i usummu n wammus deg waman, id yesqamayen s suma d tamezyant, aladya iḡḡumman yeqquren, yettili-d uḡeyyi n waya deg tillawt s wufraz d uḡeyyi d tukksa n tsemem i wayen i ixelḡen deg waman am yiblaḡen n (CGTA) d (CGTN) i yjebbden yerna ttsumun, i yebnan ḡef yiḡecran n zerriēa n mecreḡ ittij, syin akin smersen iḡḡumman-a i tukksa n yirmad i sumusen aman am mitil n tyuninyum ND i yellan aḡas deg ubeēba n ttmer, ar taggara ffyen-d yigemmaḡ d akken DNP d 2.4 dinitrūfinul 2.4 BPA d sennet finul A CM Klurid tuḡal tḡerrez imi tettwafrez, mi ara ad nessemres ibeēbayen n ttmer sufel n CA d ucarbun CGTN sufel n DNP d 2.4 CM mi ara ad nuḡal ar tesleḡḡ ad naff d akken irmad-a CGTA d CGTN sufel BPA.

S wakka nezmer ad nesleḡ irmad s timḡirda n usummu d tulmisiin-is ticimiyin d tfizikiyin, nwala amek i ttemlalen iḡḡumman-a, d wamek i ttaḡḡafen amkan-nsen deg waman, rnu ḡer-s tifesniwin n lḡamu-s, akken d aḡen id tella tezrawt ḡef amek yettaḡ amkan di tazwara d wamek yettuḡal ar taggara, sbanen-d yigemmaḡ-a d akken CA sufel n DNP d 2.4 CGTN sufel n n CM s wakka iban-d d akken d netta kan i izemren id yefkan igemmaḡ igerrzen, tesban-d dayen tesleḡḡ n CM d akken asummu yella-d iman-is di lḡamu d afiziki mi ara yettḡerrik yettili yexreb deg CA ḡer DNP syin asummu n 2.4 CGTN.

Ajerreb d ufraz n CGTN sufel uzeḡḡa n CM yeḡḡa ad yili usummu igerrrez nezzeh s MCR syin akin nufad tiririt.

Llant-d tezrawin nniḡen ḡef umbiwel d usummu s tuḡalin ḡer yirmad iqqdimen d tezrawin yebnan aladya ḡef umbiwel ufant-d d akken d anect-a i ilaqen kan i usummu n smum-a d wayen nniḡen CGTA sufel n PBA i yesserwalen lḡamu rnu ḡer-s taglimt-nni yellan sufella n yiḡḡumman-nni n tfellaḡt ilaq ad ilin mgaraden d tewsatīn yemxalafen.

ḡer taggara sbanen-d yigemmaḡ ḡer wacu id neffey deg umahil-a d akken asummu n BPA d CM id newwi deg yiḡḡumman n tfellaḡt lhant i tukksa n wammus d smum (CM, BPA d 2.4-DNP), rnu ḡer-s sehlent i usemmres rnu rexsent aḡas.



Introduction générale

Introduction générale

Introduction

L'eau est un composé essentiel pour la vie ; malheureusement, moins de 0,01 % de l'eau mondiale est de l'eau douce disponible. La croissance démographique rapide, l'expansion industrielle, l'urbanisation rapide, l'utilisation de l'énergie et la production de déchets domestiques, agrochimiques et industriels ont rendu de nombreuses sources d'eau insalubres et dangereuses pour l'homme et l'environnement. Ainsi, l'eau douce disponible diminue à un rythme alarmant. En outre, près de 96,5 % de l'eau de la terre est de l'eau salée, elle n'est pas adaptée à la consommation humaine sans la traitée. La glace polaire et les eaux souterraines figurent parmi les principales sources d'eau douce ; seulement 0,8% sont accessibles pour une utilisation humaine et industrielle. Les recherches montrent que la demande mondiale en eau double tous les 21 ans (Bilal et al., 2021, Dupont et Peri., 2012).

Selon "Water Research Group", les besoins mondiaux en eau industrielle passeraient de 800 milliards m³ à 1500 milliards m³ d'ici 2030 et les prélèvements industriels qui représentent 16% de la demande mondiale devraient augmenter de 22 % en 2030 (Vajnhandl et Valh., 2014). De plus, Il a été estimé que d'ici 2025, environ 60 % de la population mondiale totale vivrait dans des régions potentiellement en situation d'indisponibilité modérée à extrême des ressources en eau (Kulshreshtha,. 1998). Et donc, la pénurie d'eau est aujourd'hui un problème mondial auquel il faut s'attaquer.

D'un point de vue générale, l'eau anthropique, sous-produit de diverses activités industrielles telles que le textile, le papier, le cuir, la pétrochimie, les produits pharmaceutiques, l'imprimerie, le cosmétique, les polymères...etc (Bilal et al., 2021, Chowdhury et al., 2020). Elle contient d'énormes quantités de composés toxiques organiques et inorganiques. Parmi lesquels, les colorants constituent un groupe majeur de composés organiques. Ainsi, les effluents de ces industries contiennent divers types de colorants synthétiques. Les colorants basiques et réactifs constituent un type largement utilisés dans l'industrie textile en raison de leurs caractéristiques favorables de couleur vive, facilement solubles dans l'eau, moins chers à produire et plus faciles à appliquer sur les tissus. Cependant, la plupart sont stables à la lumière et ne sont pas biodégradables. Ainsi, les effluents industriels contenant des colorants basiques réduisent la pénétration de la lumière, empêchant la photosynthèse de la flore aqueuse (Chowdhury et al., 2020, Kyzas et Kostoglou., 2014).

Introduction générale

Par ailleurs, certains composés organiques récalcitrants, comme les composés phénoliques constituent les plus perniciox et les plus omniprésents dans de nombreuses eaux usées industrielles et dans la nature en général. L'utilisation des composés phénoliques comme antioxydants, agents aromatisants et dans de nombreuses autres applications industrielles offrant des avantages pour la santé et de nombreuses autres opportunités dans les entreprises humaines est bien documentée. Cependant, dans certaines conditions environnementales et/ou au-dessus de certaines concentrations, certains composés phénoliques sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la santé variables et significatifs sur les humains et d'autres organismes vivants, même à de faibles concentrations. Les composés phénoliques sont considérés comme les polluants les plus toxiques, nocifs et cancérigènes. Ainsi, en raison de leur solubilité élevée et de leur volatilité, l'exposition aux composés phénoliques par contact nasal, oral, oculaire ou cutané peut entraîner des effets nocifs et à des niveaux d'exposition plus élevés peuvent même entraîner la mort. Ils constituent une grave menace pour la santé et l'environnement (Michałowicz et al., 2006, Mu'azu et al., 2017).

Par conséquent, les colorants les composés phénoliques sont classés parmi les polluants organiques qui constituent une grande menace sur les milieux aquatiques (Chowdhury et al., 2020, Michałowicz et al., 2006).

A cet effet, depuis des dizaines d'années, plusieurs recherches scientifiques sont menées mettant en évidence les effets de la présence de ces composés, même à l'état de traces, dans des échantillons d'eau de rivières et de mers partout dans le monde (Chowdhury et al., 2020, Michałowicz et al., 2006). Par conséquent, les technologies conventionnelles avancées de traitement de l'eau polluée telles que, l'échange d'ions, l'ozonation, la précipitation, la séparation par membrane et l'électrolyse ont été utilisées pour éliminer ces substances. En dépit de leurs efficacités, elles ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post-traitement. En outre, à mesure que les lois environnementales deviennent plus strictes, la plupart de ces méthodes exigent un niveau élevé d'investissement en capital et sont élevés en termes de coûts, et ne sont donc pas appliquées par de nombreux utilisateurs (Zhou et al., 2015).

Sur cette base, la technologie d'adsorption a gagné une application plus large en raison de son faible coût inhérent à sa simplicité, sa polyvalence et sa robustesse (Aktar et al., 2021, Kyzas et Kostoglou., 2014).

Introduction générale

Le succès d'un processus d'adsorption commence par le choix d'un adsorbant efficace. Plusieurs adsorbants peuvent être utilisés pour traiter les eaux usées polluées. Parmi les quels, on trouve le charbon actif, les zéolithes, le gel de silice et l'alumine activée. En revanche, le charbon actif commercial demeure l'adsorbant le plus utilisé en raison de son excellente capacité d'adsorption, de sa structure mésoporeuse et de sa grande surface spécifique. Cependant, en raison du coût élevé associé à sa production et à sa régénération, les chercheurs sont concentrés sur la production d'adsorbants alternatifs, ainsi, le principal objectif est récemment devenu l'utilisation de matériaux bon marché, ce qui réduit le coût du procédé (Huang et al., 2017).

En effet, différents matériaux ont été testés comme adsorbants possibles. La sélection de l'adsorbant le plus approprié serait basée sur certaines propriétés caractéristiques majeures telles que : (i) le faible coût ainsi que les propriétés d'adsorption satisfaisantes (capacité, réutilisabilité, utilisation à l'échelle industrielle, etc...) et (ii) le caractère écologique de chaque adsorbant. Il est fondamental de n'utiliser que des matériaux ayant soit le moins d'impact sur l'équilibre environnemental, soit absolument respectueux de l'environnement (issus de sources naturelles abondantes, biodégradables, non toxiques, etc (Kyzas et Kostoglou., 2014).

Par conséquent, les recherches sont beaucoup plus concentrées sur les matières à bas prix de revient : les sous-produits agricoles, les résidus et déchets solides lignocellulosiques (Huang et al., 2017, Zhou et al., 2015). L'utilisation de grandes quantités de ces derniers comme précurseurs, soit dans leurs états naturels, simplement traité et/ou par la synthèse de charbon actif présente un double avantage avec le traitement des eaux usées et la gestion des déchets solides. Ces déchets agricoles n'ont aucune valeur économique et leur élimination est encouragée (Huang et al., 2017, Zhou et al., 2015).

En conséquent, l'utilisation de ces déchets constitue l'objet de cette recherche. Ainsi, cette étude se veut principalement une contribution d'une part, à la valorisation des déchets agricoles solides lignocellulosiques et au développement d'adsorbants efficaces, d'autre part, leur utilisation pour le traitement des effluents pollués, tels que, les colorants (chlorure de méthylthioninium) et les composés phénoliques (Bisphénol A et 2,4-Dinitrophénol).

Introduction générale

Structure de la thèse

Cette thèse est organisée en cinq chapitres qui couvrent tous les aspects, en détails, de cette étude de recherche et une liste de références est incluse à la fin de chaque chapitre.

Tout d'abord, une introduction générale présente un bref historique des sources d'eau, des polluants de l'eau et des méthodologies actuelles utilisées pour la purification et le traitement des eaux usées polluées par des colorants et/ ou des phénols, et se termine par l'objectif spécifique de cette étude.

Elle est structurée comme suit :

Chapitre I : ce premier chapitre présente une revue de littérature détaillée et actualisée constituée de quatre parties, qui regroupent les notions de base sur la pollution aquatique, la technique d'adsorption, les matériaux adsorbants et les plans d'expériences.

Chapitre II : ce chapitre décrit les différents aspects pratiques de l'étude.

Chapitre III : dans ce chapitre, on décrit la procédure de préparation du l'adsorbant CGTN (coquilles des graines de tournesol naturelles), ses caractéristiques physico-chimiques et les résultats de l'étude de l'adsorption du chlorure de méthylthioninium sont discutés.

Chapitre IV : consacré à la préparation et à la caractérisation d'un second adsorbant par un traitement chimique des coquilles des graines de tournesol. Aussi, l'efficacité de ce dernier dans l'élimination du bisphénol A en solution aqueuse a été évaluée.

Chapitre V : dans ce chapitre, sont décrite la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux de dattes, et son-efficacité d'adsorption du 2,4-Dinitrophénol en solution aqueuse par le procédé a été déterminée.

Chapitre VI : dans ce dernier chapitre, la préparation et la caractérisation d'un hydrochar à base de noyaux de nèfles sont décrit, ensuite l'étude de son-efficacité d'adsorption d'un mélange de trois composés pharmaceutiques en solution aqueuse par le procédé d'adsorption à été évalué.

On termine par une conclusion qui résume l'essentiel des résultats obtenus et l'orientation future à donner à cette étude à travers des recommandations.

Références

Aktar, J. (2021). Chapter 1-Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. 1-24.

Bilal, M., Alhafeiti, M., Ashraf, S.S., Iqbal, H.M.N. (2021). Chapter 6-Clean-green technologies for removal of emerging contaminants from industrial effluents. *Bioremediation for Environmental Sustainability*. 125-145.

Chowdhury, M.F, Khandaker, S., Sarker, F., Islam, A., Rahman, M.T, Rabiul Awual, M.D. (2020). Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review. *Journal of Molecular Liquids*. **318**, 114061.

Dupont, P., Peri, J. (2012). Water transport and desalination designs. *World Pumps*. 36-39.

Huang, Y.Y. (2017). Research progress of wastewater treatment by agricultural wastes as biological adsorbent. *Applied Chemistry Industry*. **46** (2), 372-638.

Kulshreshtha, S.N. (1998). A global outlook for water resources to the year 2025. *Water Resources Management*. **12** (3), 167-184.

Kyzas, G.Z., Kostoglou, M. (2014). Green Adsorbents for Wastewaters : A Critical Review. *Materials (Basel, Switzerland)*. **7**(1), 333-364.

Michałowicz, J., Duda. W. (2006). Phenols-Sources and Toxicity, a review. *Polish Journal of Environmental Studies*. **16** (3), 347-362.

Mu'azu, N.D., Jarrah, N., Zubair, M., Alagha, O. (2017). Removal of Phenolic Compounds from Water Using Sewage Sludge-Based Activated Carbon Adsorption : A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **14** (10), 1094.

Romaní, A., Rocha, C.M.R, Michelin, M., Domingues, L., Teixeira, J.A. (2020). Chapter 20 - Valorization of lignocellulosic-based wastes. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Resource Recovery from Wastes*. 383-410.

Vajnhandl, S., Valh, J.V. (2014). The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management* 141(Supplement C). 29-35.

Zhou, Y., Zhang, L., Cheng, Z.J. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes : a review. *Journal of Molecular Liquids*. **212**, 739-762.



Revu bibliographique

I. Introduction

Les eaux contaminées sont rejetées par différents types d'industries et sont une source importante de différents polluants qui peuvent consommer de l'oxygène dissout du courant d'eau, peuvent modifier les caractéristiques chimiques, physicochimiques et biologiques de l'eau et posent des risques environnementaux en mettant en danger les écosystèmes et la santé humaine. Par conséquent, le traitement des eaux polluées est une condition préalable à leurs rejets dans l'écosystème. Bien qu'il existe de nombreuses options de traitement de l'eau fréquemment utilisées, le processus d'adsorption est toujours inégalé en raison de son efficacité, de sa faible consommation d'énergie et de sa facilité d'exécution, par conséquent, la polyvalence de l'adsorption sur de nouveaux matériaux adsorbants le rend largement utilisé lors de l'élimination des contaminants des eaux polluées (Bilal et al., 2021, Chowdhury et al., 2020, Zhou et al., 2015).

Ce chapitre résume quelques notions bibliographiques. Tous d'abord, nous décrirons, en général la pollution, et en particulier la pollution aquatique, les différents polluants, le phénomène d'adsorption (en général) ainsi, quelques modèles d'isothermes et de cinétiques d'adsorption en phase liquide. Egalement, nous présenterons un aperçu sur les adsorbants et l'utilisation des différents déchets agricoles comme précurseurs utiles à la préparation d'adsorbants bon marché. En fin, nous terminerons ce chapitre par les notions de base sur les plans d'expériences et l'avantage de leur utilisation.

II. Revue bibliographique

Partie I. Pollution

I.1. Pollution de l'environnement

À titre de définition, la pollution de l'environnement naturel est le rejet de contaminants dans l'environnement, autrement dit, la contamination des composants physiques, chimiques et biologiques du système terrestre (atmosphère, aquasphère, géosphère et biosphère) à un point tel que les processus environnementaux normaux sont affectés, ce qui entraîne des dommages et/ou des désordres dans l'écosystème. On peut distinguer trois types (Mustansar et Keçili., 2020).

- i. La pollution de l'air (de l'atmosphère) peut être définie comme l'introduction de tout composé, liquide, solide ou gazeux toxique dans l'atmosphère à des concentrations qui peuvent affecter directement ou indirectement les humains, les animaux et/ou les plantes.
- ii. La pollution du sol est définie comme l'introduction de substances, liquides, solides ou gazeuses toxiques dans le sol en quantités susceptibles de présenter un risque pour l'homme et/ou pour l'écosystème.
- iii. La pollution de l'eau (aquatique) est décrite comme la présence de composants ou de facteurs chimiques, physiques ou biologiques (liquide, solide ou gazeux) dans le milieu aquatique, produisant une condition de dégradation d'une masse d'eau donnée par rapport à une utilisation bénéfique, et par conséquent, rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines.

Cette dernière est considérée comme une grave préoccupation qui menace le système écologique et l'environnement humain.

I.2. Pollution de l'eau (aquatique)

Il est bien connu que l'eau est un élément majeur de la vie. L'eau douce ne présente que 3 % de la quantité totale terrestre, dont seulement 0,01% est disponible pour la consommation humaine (Dupont et Peri., 2012). L'utilisation non durable de l'eau dans l'agriculture et l'industrie ainsi que l'augmentation de la population et l'urbanisation ont considérablement affecté les ressources limitées en eau douce. Le rejet intentionnel ou accidentel d'eaux usées

provenant d'activités commerciales et industrielles dans les eaux de surface ou lorsque des eaux usées non traitées et des contaminants chimiques pénètrent dans les masses d'eau entraîne une pollution de l'eau. Nous pouvons également considérer les lixiviats de déchets qui s'écoulent dans les eaux de surface pouvant atteindre les nappes souterraines (Aboyeji., 2013).

I.3. Sources de pollution de l'eau

Bien qu'au cours du cycle hydrologique, l'eau naturelle soit capable de dissoudre certaines substances chimiques ou éléments de traces, mais les quantités présentes dans les eaux provenant de sources anthropiques (les nombreuses activités humaines) est la principale cause de la pollution de l'eau. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale, mais il est devenu de dimension mondiale (Olivier Atteia., 2005). Par conséquent, il est utile de discuter brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

I.3.1. Les sources naturelles

Ce sont les premières sources de pollution de l'eau. En effet, le contact de l'eau avec l'atmosphère qui contient du gaz carbonique (CO_2) soluble génère de l'acide carbonique (H_2CO_3) et conduit à l'acidification de l'eau et par conséquent à sa pollution (Olivier Atteia., 2005).

I.3.2. Les sources microbiologiques

Les sources microbiologiques peuvent être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives. Tenant compte de la qualité microbiologique de l'eau, les entités biologiques telles que les microorganismes pathogènes peuvent polluer l'eau. Aussi, lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, des accidents peuvent avoir lieu, ce qui génère une eau de mauvaise qualité microbiologique (Walker et al., 2019).

I.3.3. Les sources urbaines

Les sources urbaines sont principalement d'origine domestique, dont la majorité sont des eaux usées. Elles sont constituées d'un mélange d'eau contenant des déjections humaines, à savoir, les urines, les fèces, les eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments. Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle. En principe, ces dernières doivent subir un prétraitement pour atteindre des caractéristiques

comparables à celles des eaux usées domestiques pour qu'elles soient traitées en commun (Buckerfield et al., 2020).

I.3.4. Les sources agricoles

Les sources agricoles sont également une source importante de pollution de l'eau, courante dans les régions agricoles en raison de l'ampleur des applications d'engrais et de pesticides. Ces déchets s'écoulent souvent directement dans les eaux de surface, sont généralement riches en nutriments (phosphore et azote), en carbone organique biodégradable, en résidus de pesticides et en bactéries coliformes fécales. Ce type de pollution est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé, et par conséquent, la contamination de l'eau par des produits chimiques agricoles a été signalée dans plusieurs pays par tous dans le monde (Xiaoa et al., 2021).

I.3.5. Les sources industrielles

Elles concernent principalement les différents effluents générés par différentes industries. En plus, l'utilisation croissantes de combustibles fossiles dans l'industrie pollue l'atmosphère et par conséquent impacte la qualité de l'eau (Walker et al., 2019). La pollution industrielle est considérée comme la principale source de pollution, partout dans le monde. On a estimé que plus de 2 millions de tonnes d'eaux usées et d'égoûts sont rejetées quotidiennement dans la nature. Un scénario encore pire est possible dans les pays en développement, car environ 70 % des effluents non traités et 90 % des eaux usées brutes sont rejetés dans les eaux de surface (Azizullah et al., 2011).

Les principales industries responsables de la pollution de l'eau peuvent être classées comme suit : l'industrie agro-alimentaire, le tannage du cuir, l'industrie pharmaceutique et para-pharmaceutique, l'industrie pétrolière et pétrochimie (engrais, caoutchouc, plastiques, solvants, etc.), les textiles et le tannage, l'industrie des matériaux de construction et bien d'autres (Ahsan et al., 2018, Alver et al., 2020, Mishra et al., 2019). Le développement de toutes ces industries génère des centaines de milliers de mètre cube d'eaux usées, chargées de divers polluants toxiques, causant une augmentation spectaculaire de la pollution aquatique. Ceci contribue potentiellement à l'élévation des risques de maladies en général et, en particulier, le cancer (Alver et al., 2020).

I.4. Polluants

À titre de clarification, un polluant est un produit chimique qui est rejeté dans un écosystème et qui provoque une pollution, qu'elle soit temporaire ou permanente dans la mesure où le produit chimique est nocif ou destructeur pour la faune, la flore et le sol. En outre, d'un point de vue général, et en vertu de son nom, un polluant est un produit chimique qui n'est pas indigène à l'écosystème. Cependant, si le produit chimique rejeté est indigène à l'écosystème, c'est-à-dire, le produit chimique est un composé naturel, il peut or il devrait être classé comme polluant lorsqu'il est rejeté dans le système en quantités supérieures à la concentration naturelle du produit chimique dans l'écosystème et, par cette concentration accrue, le produit chimique peut déstructurer la faune et/ou la flore de l'écosystème (Schweitzer et Noblet., 2018, Sidana et al., 2020).

I.5. Types de polluants

Les polluants chimiques sont divisés en deux catégories générales : inorganiques (principalement des métaux) et organiques (composés à base de carbone).

I.5.1. Polluants inorganiques

En règle générale, les polluants inorganiques sont les composés de sous-produits inorganiques résultants de l'énergie radiante et du bruit, de la chaleur ou de la lumière. Les polluants inorganiques se composent à la fois de constituants majeurs et mineurs où environ douze éléments sont considérés comme des composants majeurs, 28 éléments sont des éléments mineurs et treize éléments mineurs moins courants (Sidana et al., 2020). Les types de polluants inorganiques par lesquels l'eau est contaminée sont classés comme suit :

- ✓ Acides ;
- ✓ Bases ;
- ✓ Les déchets chimiques inorganiques;
- ✓ Les métaux lourds ;
- ✓ Le limon ou les matériaux pulvérulents à grains fins sédimentaires, etc...

I.5.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont des produits chimiques contenant du carbone comme constituant principal, ils sont divisés en deux classes en fonction du point d'ébullition : les composés organiques volatils (COV) et les composés organiques semi-volatils (COsV). Cette division reflète les différences dans les propriétés chimiques et physiques des deux classes qui définissent leurs devenir environnementaux et leurs transports. Ces différences définissent également les techniques analytiques appropriées pour leur détection et leur quantification.

Les polluants organiques sont généralement intacts dans l'environnement pendant de longues durées et ont finalement été trouvés pour s'accumuler dans la vie aquatique, les sédiments, la faune et la flore. En outre, ils polluent facilement l'approvisionnement en eau potable et peuvent causer des problèmes de santé à long terme aux humains. Ainsi, de nombreux produits chimiques organiques toxiques sont la principale cause de pollution de l'eau à l'échelle mondiale (Dai et al., 2019, Schweitzer et Noblet., 2018).

Ces polluants comprennent un très grand nombre de substances organiques différentes telles que :

- ✓ les solvants organiques ;
- ✓ les pesticides ;
- ✓ les colorants ;
- ✓ les composés pharmaceutiques ;
- ✓ les composés phénoliques ;
- ✓ les dioxines ;
- ✓ les phtalates ;
- ✓ les hydrocarbures ;
- ✓ les biphényles polychlorés, et plusieurs autres polluants.

Parmi les polluants organiques toxiques les plus rencontrés dans le milieu aquatique de l'écosystème, les colorants et les composés phénoliques. Malgré leurs toxicités, ces polluants sont largement utilisés dans plusieurs domaines, cela augmente leurs effets néfastes sur les humains et tous autres organismes vivants (Catherine et al., 2018, Chowdhury et al., 2020).

Par conséquent, il est peut-être utile de discuter brièvement leurs utilisations et leurs impacts sur l'écosystème.

I.5.2.a Colorants

Parmi les polluants organiques les plus rencontrés dans l'environnement en général, et le milieu aquatique en particulier, les colorants. Depuis longtemps, les colorants ont été utilisés dans plusieurs domaines d'activités humaines, commençant par les colorants naturels extraits à partir de végétaux. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque, ainsi l'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers (Swamy et al., 1999).

À l'heure actuelle, les colorants sont largement utilisés dans les industries telles que les textiles, la pharmacie, le papier, le plastique, l'agro-alimentaire et les cosmétiques. Malheureusement, 10 à 15% des colorants sont perdus au cours du processus de fabrication. Cela se traduit par environ 300000 tonnes de colorants textiles de différentes classes sont rejetées dans l'eau (Pathania et al., 2017). En particulier, les colorants triphénylméthanes, un groupe de colorants récalcitrants ayant une importance commerciale, forment l'une des plus grandes classes de colorants largement utilisés dans les diverses industries. Cela comprend leurs utilisations, depuis longtemps, pour colorer le papier, les textiles, le cuir, les cosmétiques, les aliments et dans les traitements aussi bien les analyses médicaux (Somasiri et al., 2006, Swamy et al., 1999). Ces colorants s'accumulent facilement dans l'environnement, ce qui entraîne une pollution des eaux de surface. Leur présence dans l'eau réduit la pénétration de la lumière dans l'eau, limitant l'activité photosynthétique et entraînant, par la suite, une faible teneur en oxygène dissout. En conséquence, les organismes aquatiques meurent souvent et l'écosystème de l'eau devient insalubre pour les organismes biologiques (Przystaś et al., 2012).

Souvent, les eaux usées des industries textiles sont difficiles à traiter à un niveau satisfaisant, en raison des molécules de teinture variables et de leurs fortes intensités de couleur présentes dans les effluents. Les molécules de colorant et leurs intermédiaires sont connus pour être toxiques, mutagènes et cancérigènes pour les humains et de nombreux autres organismes vivants (Pathania et al., 2017, Przystaś et al., 2012).

I.5.2.b Composés phénoliques

Les composés phénoliques existent couramment dans l'environnement, ils sont utilisés comme les composants de colorants, de polymères, de médicaments et plusieurs autres substances organiques. Ils sont considérés comme les polluants les plus nocifs provenant de la production et de la dégradation de nombreux pesticides, ainsi que de plusieurs industries : la production de coke et de charbon, la pétrochimie, la production de pâtes à papiers, les usines pharmaceutiques, etc. Certains composés phénoliques sont également formés au cours du processus naturel (Michałowicz et Duda., 2006, Mishra et al., 2019).

Les composés phénoliques se trouvent dans de nombreuses eaux usées industrielles sous forme de leurs différents types tels que les phénols, crésols, bromophénols, nitrophénols, bisphénols, chlorophénols, méthylphénols, alkylphénols, aminophénols, catéchols et chlorocatéchols (Michałowicz et Duda., 2006). La présence de ces composés dans les eaux de surface joue un rôle important parmi les composés organiques, même à l'état de traces, en raison de l'intérêt environnemental et toxicologique. Ils peuvent entraîner des effets de toxicité majeurs, de persistance et de bioaccumulation chez les animaux, les organismes végétaux et peuvent être nocifs pour la santé humaine (Zhong et al., 2018).

En outre, parmi les différents groupes phénoliques qui nuisent gravement à la santé humaine ;

- ✓ **Les bisphénols**, en particulier le bisphénol A, ces composés ne provoquent généralement pas d'intoxication aiguë pour les organismes, mais exercent un effet perturbateur endocrinien, entraînant des changements dans les fonctions de reproduction, la sécrétion, le développement et l'immunité. En conséquence, les bisphénols sont liés à des perturbations métaboliques et des anomalies chez les bébés humains et au cancer des glandes mammaires et prostatiques (Ahsan et al., 2018).
- ✓ **Les nitrophénols** font partie des principaux polluants qui présentent des risques pour la santé humaine. En tant que cancérigènes humains bien établis, ils peuvent induire des changements dans le système reproducteur féminin et affectent le niveau des gènes du système thyroïdien (Michałowicz et Duda., 2006).

Par conséquent, en raison des impacts environnementaux et sur la santé humaine associée aux composés phénoliques, l'organisation mondiale de la santé (OMS) a établi un seuil de 1 µg/L de composés phénoliques dans l'eau potable (WHO., 2017). De plus, en raison de leur toxicité, les composés phénoliques ont été inclus dans la liste des composés prioritaires

Chapitre I : Revue bibliographique

selon l'Agence de Protection de l'Environnement "Environmental Protection Agency (EPA)", ce qui limite les valeurs de concentration dans une plage de 0,03 µg/L à 4000 µg/L, selon le composé (EPA., 2015a).

I.6. Impact sur l'environnement

La pollution de l'écosystème aquatique se produit dans le monde entier, elle constitue une myriade d'effets directs et indirects sur les humains. La présence de polluants dans l'eau peut entraîner des maladies et même la mort de certains membres d'une population exposée. En outre, la pollution de l'eau entraîne une réduction de sa qualité, ce qui la rend moins disponible et moins utilisable pour les humains, cela peut conduire à une rareté de l'eau. Ainsi, l'étude de la pollution des eaux de surface et le développement de différentes techniques de leurs traitements se sont principalement concentrée sur les cours d'eau les lacs...etc. De plus, la plupart des outils scientifiques développés par des agences de réglementation ont été appliqués à la protection de la qualité de l'eau dans ce segment des eaux de surface de la terre (Chowdhury et al., 2020, Ghosh et al., 2016).

I.7. Technologies de traitement des eaux

Les effluents d'eaux usées contiennent des différents types de polluants, en particulier, les polluants organiques sont potentiellement dangereux pour l'environnement, l'homme et les organismes vivants. Afin de résoudre cette problématique environnementale, diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques sont utilisées pour traiter les eaux polluées. La Figure I.1 présente les différentes technologies utilisées dans le traitement de l'eau et des eaux usées. Toutefois, ces techniques de séparation ont leurs propres limites en termes de conception, de mode de fonctionnement et de coût. Les avantages et les limites de ces techniques dans l'élimination de divers polluants sont présentés dans le tableau I.1 (Bilal et al., 2021, Carmen et Daniela., 2012, Chowdhury et al., 2020, Ghosh et al., 2016).

Chapitre I : Revue bibliographique

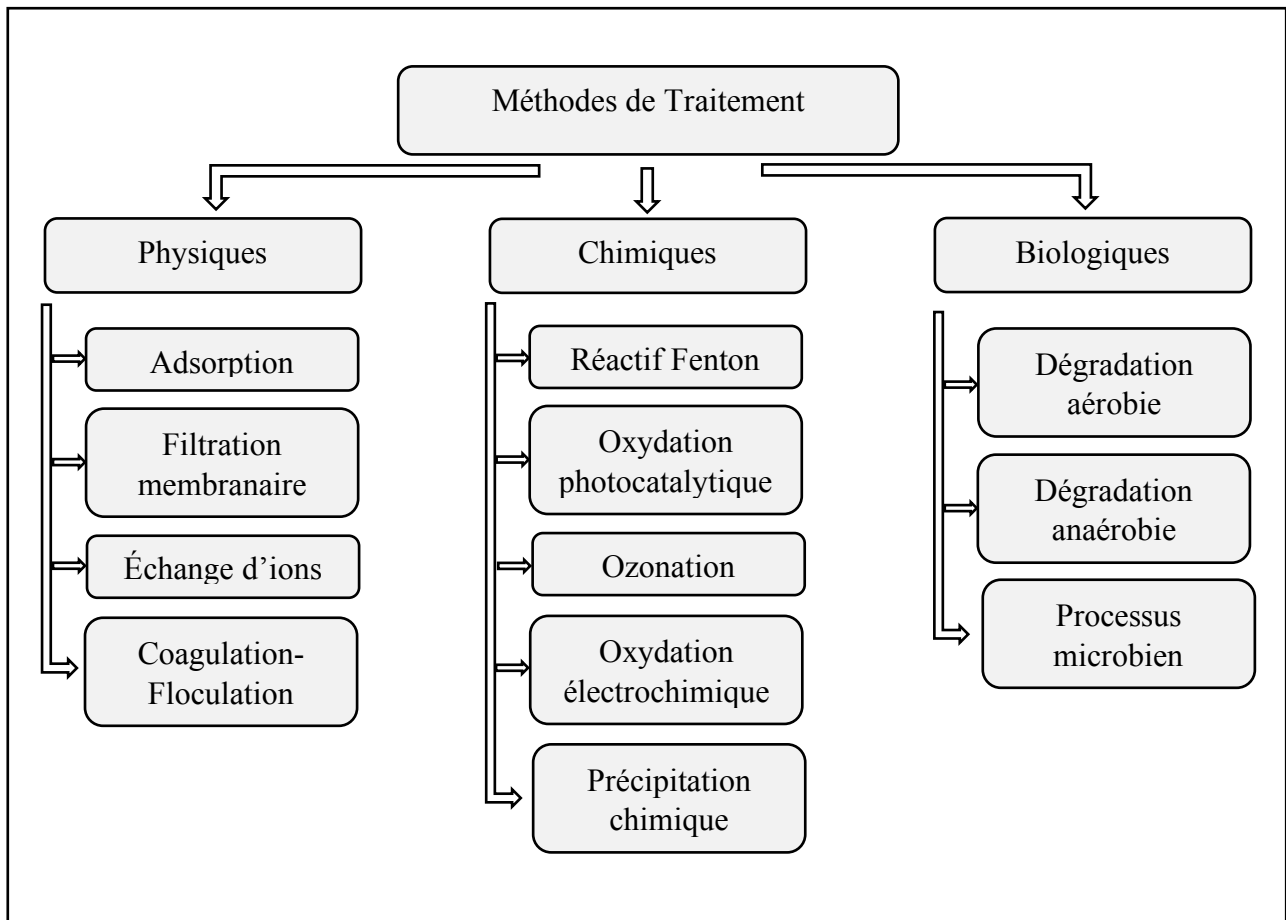


Figure I.1 : Diverses Méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées.

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1 : Les avantages et les limites des diverses techniques de traitement utilisées dans l'élimination des différents polluants.

Techniques de Traitement	Avantages	Limitations
Physiques		
Adsorption	Une bonne capacité d'adsorption des différents polluants.	Le coût élevé des adsorbants et des processus intensifs de régénération.
Échange d'ions	Une faible perte d'adsorbants pendant la régénération.	N'est pas efficace pour plusieurs polluants.
Filtration membranaire	Efficace pour divers polluants. Récupération et la réutilisation possibles des produits chimiques et de l'eau.	Convient pour le traitement de faibles effluents.
Coagulation-Floculation	Économiquement faisable.	Une production élevée de boues.
Chimiques		
Réactif Fenton	Processus efficace. Pas de besoin d'énergie pour activer le H ₂ O ₂ .	La demi-vie est très courte (20 min).
Oxydation Photo-catalytique	Bonne élimination de divers polluant. Sous-produits non toxiques.	Lent processus Adapté pour de petites quantités de polluants.
Oxydation électrochimique	Processus rapide pour plusieurs polluants organiques et certains polluants inorganiques Sous-produits non dangereux.	Processus coûteux.

Chapitre I : Revue bibliographique

Précipitation chimique	Faible coût d'investissement et simple processus de fonctionnement.	Processus extra-coûteux pour l'élimination des boues.
Ozonation	Appliqué à l'état gazeux sans modification du volume	Non applicable pour certains polluants.

Biologiques

Dégradation aérobie	Efficace pour l'élimination de plusieurs types de polluants organiques et inorganiques.	Production de boues. Processus coûteux.
Dégradation anaérobie	Des sous-produits tels que le gaz méthane peut être utilisé comme source d'énergie. Efficace pour plusieurs polluants organiques.	Un lent processus (nécessite de longs temps d'acclimatation de la Microorganisme). La production des sous-produits toxiques. L'entretien de la culture est coûteux.
Processus microbien	Une bonne efficacité d'élimination pour plusieurs types de polluants avec un faible volume et une faible concentration.	Ne conviens pas à la demande de l'industrie vu qu'elle ne peut pas traiter de grand volume d'effluents.

Partie II. Adsorption

II.1. Définition

Adsorption, ce terme a été utilisé pour la première fois par Heinrich Kayser en 1881. L'adsorption est un processus de surface, c'est l'un des processus uniques de transfert de masse dans lequel une (des) substance(s) d'un fluide, gaz ou liquide, adhère à la surface d'un solide ou liquide. Elle se produit donc entre deux phases, à savoir, liquide-liquide, gaz-liquide, gaz-solide ou liquide-solide (Bansalet Goyal., 2005).

Comme cette thèse se concentre sur le processus d'adsorption entre les phases liquides et solides, ce qui suit ne considère que le processus produisant aux interfaces liquide/solide. Donc, le solide sur lequel se produit l'adsorption, souvent un matériau poreux d'une surface spécifique considérable (m^2/g), est appelé adsorbant tandis que la substance qui est adsorbée sur la surface solide est appelée adsorbat ou soluté (Tran et al., 2017).

À titre de clarification, l'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat-surface solides. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en quatre étapes (Tran et al., 2017).

- i. **Étape 1** : Diffusion en masse ;
- ii. **Étape 2** : Diffusion de film ou diffusion de masse externe : transport de la solution en vrac à la surface de l'adsorbant par diffusion à travers la couche limite ;
- iii. **Étape 3** : Diffusion par les pores ou diffusion intraparticulaire : diffusion de la surface externe dans les pores des adsorbants ;
- iv. **Étape 4** : Adsorption (physique et/ou chimique) entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

La figure I.2 représente le schéma du processus d'adsorption et ses étapes.

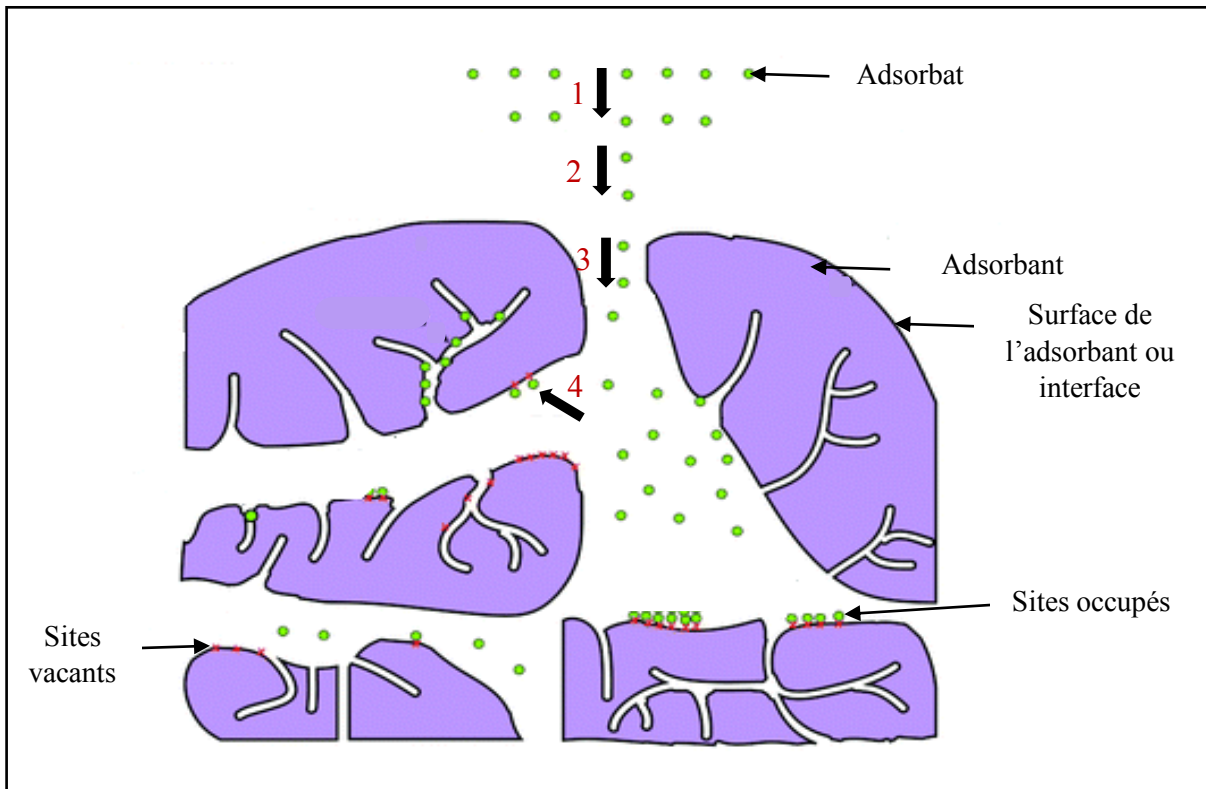


Figure I.2 : Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes.

II.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces de surface, il est utile de désigner deux types de sorption.

- i. **Adsorption physique ou physisorption** est un type d'adsorption dans lequel l'adsorbant adhère à une surface par des interactions dispersion-répulsion de Van der Waal's (faiblement intermoléculaires), qui sont également responsables du comportement non idéal des gaz réels. Elles sont une propriété fondamentale de toute matière, complétées par diverses contributions électrostatiques telles que, polarisation, interactions champ-dipôle et champ gradient-quadripôle qui sont importants pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (Ruthven., 2006).
- ii. **Adsorption chimique ou chimisorption** est un type d'adsorption dans lequel une molécule adhère à une surface par la formation d'une liaison chimique causée par un échange d'électrons entre les sites de la surface de la particule adsorbante et les molécules de soluté, par opposition aux forces de Van der Waals qui provoquent la

Chapitre I : Revue bibliographique

physisorption. Dans ce cas, l'énergie de liaison est considérablement plus forte que dans le cas de la physisorption, de plus le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Ruthven., 2006).

Il est souvent difficile de décider si un certain phénomène d'adsorption appartient au type d'adsorption physique ou s'il s'agit d'un cas de chimisorption, le tableau I.2 donne quelques principales propriétés qui diffèrent entre la physisorption et la chimisorption (De Boer., 1956).

Tableau I.2 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Faibles valeurs (10-20 KJ/mol)	Valeurs élevées (40-400 KJ/mol)
Forces motrices	Van der Waal's	Forces de liaison chimique
Spécificité	Non spécifique (se produit entre tous les systèmes d'adsorbat-adsorbant)	Fortement spécifique
Prise de saturation	Phénomène multimoléculaire	Phénomène unimoléculaire
Désorption	Plus facile	Difficile
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Nature du processus	Rapide, non activé, réversible	Activé, peut-être lent et irréversible

II.3. Facteurs influençant les performances d'adsorption

Les performances d'adsorption peuvent être favorisées ou défavorisées par plusieurs facteurs physiochimiques qui affectent le processus d'adsorption. L'étude de ces derniers est importante pour optimiser et développer le processus d'adsorption à l'échelle industrielle, et par conséquent, il est peu utile de discuter brièvement les principaux facteurs influençant l'adsorption (Aktar., 2021, Karimia et al., 2019).

II.3.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

L'adsorption est un phénomène de surface, par conséquent, le phénomène d'adsorption est principalement basé sur les caractéristiques de la surface externe de l'adsorbant telle que la surface spécifique, la taille des particules, la porosité, la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et la charge superficielle de l'adsorbant. Ces propriétés affectent considérablement l'interaction adsorbant-adsorbat et donc la capacité d'adsorption. En général, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique, de plus, la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface de l'adsorbant est importante pour le processus d'adsorption. En outre, la charge superficielle de l'adsorbant, caractérisée par le point de charge zéro, joue un rôle important dans les processus d'adsorption et aide également à comprendre le mécanisme de sorption. Le pH auquel la charge superficielle de l'adsorbant est nulle, considéré comme le point de charge nulle. Cela permet de faire l'hypothèse qu'en dessous du point de charge nulle, la surface du matériau est positive et peut adsorber des polluants chargés négativement, tandis qu'au-dessus de ce point la surface du matériau est négative, donc elle peut adsorber des polluants chargés positivement.

II.3.2. pH du milieu

Le pH est l'un des paramètres les plus significatifs pouvant affecter directement l'efficacité d'élimination des polluants ou adsorbés par les adsorbants. Le pH peut affecter l'ionisation ainsi que la spéciation de l'adsorbat en solution et également la nature de surface du matériau adsorbant. En solution, les ions hydrogène (H^+) et les ions hydroxyde (OH^-) interagissent avec le site activé des adsorbants. Par conséquent, le processus d'adsorption est affecté par le pH de la solution.

II.3.3. Temps de contact adsorbant-adsorbat

Le temps de contact (temps de séjours) adsorbant-adsorbat est considéré comme un paramètre significatif qui affecte le processus d'adsorption. En outre, il est très important de connaître le temps nécessaire pour atteindre une capacité d'adsorption maximale, par conséquent, son étude est favorisée dans le processus d'adsorption et même dans plusieurs autres processus.

II.3.4. Concentration de l'adsorbat

Il est essentiel de comprendre l'effet de la concentration initiale d'adsorbat sur le processus d'adsorption pour développer la technologie des eaux usées à base de sorbant. L'effet de l'adsorbat initial sur le processus d'adsorption dépend fortement de la concentration des adsorbats et de la quantité de substances actives disponibles. Toutefois, l'augmentation ou la diminution de cette dernière fait apparaître une relation inverse dans la variation de la capacité d'adsorption (q) et le pourcentage d'élimination du ou des polluants à cause des forces motrices qui se produisent et qui influent, à leurs tours, sur la résistance au transfert de masse.

II.3.5. Masse de l'adsorbant

Les sites d'adsorption actifs augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, ce qui contribue à l'avantage d'éliminer plus de/ou contaminants. Cependant, avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la capacité d'adsorption totale de polluants (q) par unité de masse d'un adsorbant diminue en raison du site insaturé qui existe dans le processus d'adsorption.

II.3.6. Température du milieu

Dans le processus d'adsorption, la température peut affecter les caractéristiques des adsorbants, la stabilité de l'adsorbat et l'interaction adsorbat-adsorbant. Avec l'augmentation de la température, la viscosité de la solution diminue, ce qui contribue au transfert des polluants de la solution en vrac à la surface du matériau. De plus, les paramètres thermodynamiques aident à estimer la caractéristique du processus d'adsorption telle que la nature exothermique ou endothermique, spontanée ou aléatoire et signifient également la favorabilité de la température dans le processus d'adsorption.

II.4. Isothermes d'adsorption

Il est bien connu que tous systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas d'une même manière. Sur cette base, tous phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leurs comportements isothermes.

À titre de clarification, une isotherme d'adsorption est, en termes simples, une expression mathématique de la charge d'adsorbat à l'équilibre sur l'adsorbant en fonction de la concentration à température constante. En d'autres termes, lorsque le soluté en solution est maintenu en contact avec le solide pour une durée suffisante, il s'établit un équilibre dynamique

Chapitre I : Revue bibliographique

entre la concentration en solution en vrac et la concentration interfaciale. L'isotherme d'adsorption est donc la courbe liant, à une température constante, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption (Seidel-Morgenstern., 2004).

À l'origine, les isothermes étaient théoriquement représentées pour les interactions gaz/solide. Cependant, elles ont été récemment modifiées pour le système liquide/solide par le remplacement des pressions relatives à la concentration d'équilibre (Seidel-Morgenstern., 2004). Selon Giles et al, les isothermes d'adsorption liquide/solide peuvent être classées principalement en quatre classes : S ; L ("Langmuir") ; H ("haute affinité") et C ("partition constante"), en fonction de la nature de la courbe de sorption pour différents solutés à solubilité limitée (Figure I.3) (Giles et al., 1960).

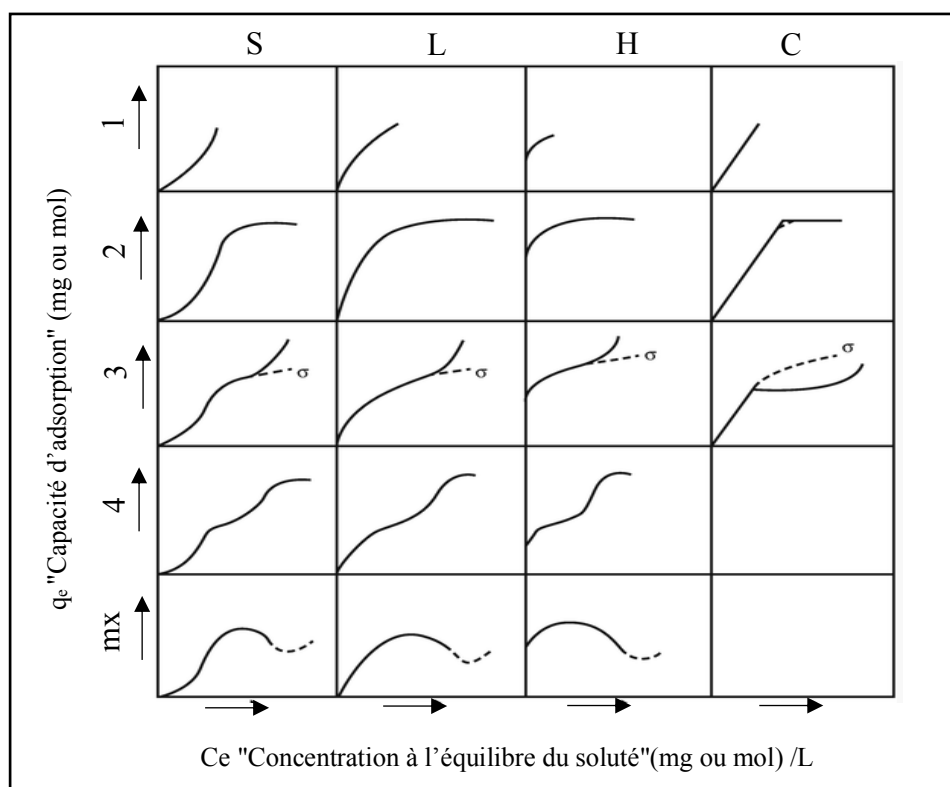


Figure I.3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

Chapitre I : Revue bibliographique

Une brève définition des classes principales est comme suit (Limousin et al., 2007, Piccin et al., 2017):

- i. Classe S**, les courbes des isothermes de cette classe indiquent l'orientation verticale des molécules adsorbées à la surface. En outre, elles illustrent la faible affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat à de faibles concentrations de solutés. Cependant, après un point d'inflexion, lorsque certains composés recouvrent la surface du solide, d'autres molécules sont capables de s'adsorber. Ce phénomène est également appelé "l'adsorption coopérative" et typique pour les agents de surface.
- ii. Classe L**, elle est considérée comme la classe la plus courante. Les courbes de cette classe définissent les isothermes normales ou de "Langmuir". Elles proposent que l'augmentation de la concentration initiale de soluté entraîne une diminution du rapport entre la concentration restante de la substance dans la solution et celle adsorbée sur la surface solide. Ce type d'isotherme présente également deux sous-groupes de courbes. La première avec un plateau strict signale que le matériau adsorbant a une capacité d'adsorption limitée. La deuxième sans plateau strict, elle montre au contraire qu'il n'y a pas une capacité d'adsorption définie.
- iii. Classe H** "forte affinité", les courbes commençant à une valeur positive sur l'axe de concentration en solide, Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. Elles se rencontrent également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.
- iv. Classe C** "partition constante", les courbes sont linéaires et passent par l'origine. Elles confirment que le rapport entre la concentration de la substance dans la solution et sa concentration sur le solide est le même à toute concentration initiale. Cependant, en pratique, il n'est possible que pour les systèmes à très faibles concentrations.

Chaque classe se divise en sous-classes, une brève définition des sous-classes est comme suit (Piccin et al., 2017) :

- i. Sous-classe 1**, la sous-classe 1 d'isotherme de type S indique un comportement vertical complet de la capacité d'adsorption, éventuellement provoqué par une précipitation superficielle de soluté à la surface de l'adsorbant. Dans le cas des classes L, H et C, elles se produisent lorsque les sites d'adsorption ne sont pas entièrement occupés ou qu'il n'y a pas une orientation verticale complète des molécules du soluté.

- ii. **Sous-classe 2**, cette sous-classe indique l'inexistence d'interaction intermoléculaire entre le soluté, formant un long plateau. Ceci indique une saturation de la monocouche adsorbante. Dans ce cas, une barrière à haute énergie doit être surmontée avant que l'adsorption supplémentaire puisse se produire sur de nouveaux sites, après que la surface a été saturée au premier degré. Par conséquent, le soluté a une forte affinité pour le solvant, mais une faible affinité pour la couche de molécules de soluté déjà adsorbées.
- iii. **Sous-classe 3**, dans le cas de celle-ci, un plateau court doit signifier que les molécules de soluté adsorbées exposent une surface qui a presque la même affinité pour plus de soluté que la surface d'origine possédée, indiquant que le soluté dans la solution a une certaine interaction intermoléculaire avec le soluté dans la surface adsorbante, ce qui conduit à la formation de multicouches.
- iv. **Sous-classes 4**, elle est attribuée au développement d'une surface fraîche dans laquelle l'adsorption peut se produire. En outre, le deuxième plateau représente la saturation complète de la nouvelle surface. Cette couche supplémentaire peut se produire lorsque ; une partie de la surface d'origine peut être découverte par réorientation des molécules déjà adsorbées en raison d'interactions intermoléculaires, et formation de nouvelles surfaces dans les solides cristallins générant de nouveaux sites d'adsorption, où une partie déjà exposée qui permettent la formation de deux couches, comme exemple, en raison de la formation de micelles.
- v. **Sous-classe mx**, elle se produit occasionnellement lorsqu'une baisse de pente se produit après la première flexion. Ceci est probablement dû à l'association des solutés en solution ; avec l'augmentation de la concentration, l'attraction soluté-soluté commence à augmenter plus rapidement que l'attraction adsorbant-soluté.

II.5. Modèles isothermes d'adsorption en phase liquide

Il existe de nombreux modèles d'isothermes différents, type classique (canonique) et type fractal (stochastique), qui aident à estimer les propriétés chimiques et physiques du matériau, et aussi à comprendre comment se déroule le processus d'adsorption sur une surface donnée. L'ajustement des isothermes d'adsorption dépend de la nature de l'adsorbant et les interactions entre elle et une substance d'intérêt (Brouers et Al-musawi., 2018).

Selon la littérature, il est peut-être utile de désigner cinq modèles d'isothermes d'adsorption de type classiques largement utilisées par l'ajustement de leurs formules non linéaire et linéaire, à

savoir, le modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Temkin, modèle de Dubinin-Radushkevich et le modèle de Jovanović. Dans ce qui suit, d'une part, une brève définition de ces modèles ainsi que leurs corrélations non linéaires et linéaires seront discutées. D'autre part, une brève définition de quelques autres modèles, type fractal ainsi que leurs corrélations non linéaires seront discutées.

II.5.1. Modèles isothermes classiques (canoniques)

- **Modèle d'isotherme de Langmuir**

En 1918, Langmuir a proposé une théorie pour décrire l'adsorption des gaz sur une surface solide (Langmuir., 1918). La théorie du modèle de Langmuir suppose que l'adsorbant a une surface homogène, et donc, que l'énergie de tous les sites d'adsorption est équivalente. Elle prédit également l'adsorption locale. En d'autres termes, chaque site d'adsorption est capable d'accumuler une seule molécule adsorbat et prédit par conséquent l'existence d'une couverture monocouche de l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant.

La forme non linéaire de l'isotherme de Langmuir qui convient également au système liquide-solide peut être exprimée par l'équation I.1 :

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

Où ;

- q_e est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m est la quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).
- C_e est la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).
- K_L est la constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (I.2)$$

Chapitre I : Revue bibliographique

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (R_L) défini par Webber et Chakkravorti., 1974, est un terme sans dimension et exprimé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.3)$$

Selon la valeur de ce dernier, l'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$;
- Défavorable : $R_L > 1$;
- Linéaire : $R_L = 1$;
- Irréversible : $R_L = 0$.

• **Modèle d'isotherme de Freundlich**

Ce modèle a été proposé par Freundlich en 1906 (Freundlich., 1906) ; c'est la première relation connue décrivant l'adsorption non idéale et réversible, non limitée à la formation d'une monocouche. Ce modèle empirique décrit une adsorption multicouche, avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et des affinités sur une surface hétérogène.

La forme non linéaire de cette isotherme est exprimée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

Où ;

- K_F est la constante d'adsorption de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/g)ⁿ).
- $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité, il représente l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption.

La forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant les logarithmes de l'équation (I.4).

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (I.5)$$

- **Modèle d'isotherme de Temkin**

À l'origine, le modèle isotherme empirique de Temkin a été utilisé pour la description de l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine qui est considéré comme un système de chimisorption (Temkin et Pyzhev., 1940). Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture due aux interactions adsorbant-adsorbat, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison.

De même, pour les modèles d'isothermes mentionnés ci-dessus, le modèle de Temkin a des formes non linéaires et linéaires.

Forme non linéaire :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (I.6)$$

Forme linéaire :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (I.7)$$

avec ;

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (I.8)$$

Où ;

- R : la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K).
- T : la température absolue (°K).
- K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g).
- B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.
- b : Variation de l'énergie d'adsorption (J/mol).

- **Modèle d'isotherme Dubinin-Radushkevich**

Le modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est un modèle empirique initialement conçu pour l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux suivant un mécanisme de remplissage des pores (Dubinin et Radushkevich., 1940). L'isotherme Dubinin - Radushkevich est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La forme non linéaire de ce modèle est la suivante :

Chapitre I : Revue bibliographique

$$q_e = q_m \exp(-B_{D-R} \cdot \varepsilon^2) \quad (I.9)$$

Cependant, la forme linéaire de l'expression de Dubinin-Radushkevich peut être obtenue en prenant les logarithmes de l'équation non linéaire (I.9).

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - B_{D-R} \cdot \varepsilon^2 \quad (I.10)$$

Le paramètre ε est la constante de Polanyi, il peut être corrélé par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (I.11)$$

Où ; R est la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K) et T est la température absolue (K).

La constante de l'énergie d'adsorption B_{D-R} permet de déterminer l'énergie d'adsorption E (KJ/mol) selon la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 B_{D-R}}} \quad (I.12)$$

En outre, la détermination de la valeur de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) permet de déduire si le mécanisme d'adsorption est chimique (8 kJ/mol < E < 16 kJ/mol) ou physique (E < 8 kJ/mol).

- **Modèle d'isotherme de Jovanović**

Les hypothèses de ce modèle sont contenues dans le modèle isotherme de Langmuir avec quelques ajouts possibles de contact mécanique entre les molécules désorbantes et adsorbantes. Comparée à la corrélation de Langmuir, la corrélation de Jovanović a une approche plus lente de la saturation (Jaroniec., 1976).

La forme non linéaire de ce modèle peut être présentée comme suit :

$$q_e = q_m \left(1 - \exp - (k_J C_e) \right) \quad (I.13)$$

Où ; K_J est la constante de Jovanović (L/g).

II.5.2. Modèles d'isothermes fractals

- **Isotherme Général Brouers-Sotolongo**

Ces dernières années, une littérature abondante existe sur le développement de modèles mathématiques et leur aptitude à décrire les phénomènes d'adsorption. Toutefois, la plupart de ces modèles sont classiques, reposent parfois sur des hypothèses irréalistes et, finalement, donnent peu d'informations sur les processus physicochimiques impliqués. Pour cette raison, Brouers a étendu le modèle classique de Langmuir dans un modèle plus général, appelé modèle Général de Brouers – Sotolongo (GBS). Ce modèle est dérivé de la distribution de Burr-Maddala qui est elle-même solution d'une équation différentielle de naissance et de mort qui peut décrire les mécanismes de sorption-désorption (Brouers., 2014b).

L'équation du modèle Général Brouers – Sotolongo peut être écrite comme suit :

$$q_e = q_m \left(1 - \left(1 + c \left(\frac{C_e}{b} \right)^a \right)^{-\frac{1}{c}} \right) \quad (I.14)$$

Où ;

- q_e est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m est la quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).
- a : un coefficient dépendant de la nature fractale du système et cet exposant est une mesure de la largeur de la distribution d'énergie d'adsorption et de l'hétérogénéité énergétique de la surface du sorbant.
- b : un paramètre d'échelle.
- c : le coefficient lié à son organisation en cluster.

La connaissance des paramètres (a), (b) et (c) peut être utilisée pour calculer les quantités de distribution statistique habituelles. En outre, la concentration demi-équilibre ($C_{e,0,5}$) dépend des trois constantes a, b et c.

Pour le modèle GBS, $C_{e,0,5}$ peut être calculé par la relation suivante :

$$C_{e,0,5} = b \left(\frac{2^c - 1}{c} \right)^{1/a} \quad (I.15)$$

En revanche, la variation des deux exposants (a) et (c) permet de déduire d'autres modèles qui seront définis dans ce qui suit.

- **Isotherme Brouers-Sotolongo**

Pour $c = 0$, le modèle isotherme correspondant est l'isotherme de Brouers-Sotolongo (BS). Ce modèle suppose que la surface du sorbant est constituée d'un nombre fini de plaques de sites d'énergies de sorption différentes (Brouers et al., 2005). Il est essentiellement une équation exponentielle de Weibull déformée, a été spécifiquement développée pour les systèmes complexes et hautement hétérogènes et le fait que ce modèle considère un modèle de distribution d'énergie de sorption le rend approprié pour décrire les phénomènes d'adsorption impliquant des matériaux de sorption même s'ils présentent des caractéristiques chimiques et structurales différentes.

La forme non linéaire de ce modèle est la suivante :

$$q_e = q_m \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{C_e}{b}\right)^a\right) \right) \quad (\text{I.16})$$

La concentration demi-équilibre est déduite par la relation suivante :

$$C_{e\ 0,5} = b(\ln 2)^{1/a} \quad (\text{I.17})$$

- **Isotherme Hill – Sips**

Lorsque $c = 1$, l'isotherme Hill–Sips (HS) est obtenue. En effet, ce modèle est une forme combinée d'expressions de Langmuir et Freundlich déduites pour prédire les systèmes d'adsorption hétérogènes et contourner la limitation de l'augmentation de la concentration d'adsorbat associée au modèle isotherme de Freundlich. À haute concentration d'adsorbat, il prédit les caractéristiques d'adsorption monocouche de Langmuir, tandis qu'à faible concentration d'adsorbat, il se réduit à l'isotherme de Freundlich (Sips., 1948).

La forme non linéaire de ce modèle est décrite comme suivant :

$$q_e = q_m \left(1 - \left(1 + \left(\frac{C_e}{b}\right)^a \right)^{-1} \right) \quad (\text{I.18})$$

$$C_{e\ 0,5} = b \quad (\text{I.19})$$

- **Isotherme Brouers-Gaspard**

Selon Brouers et Al-Musawi (Brouers et Al-musawi., 2018), la constante (c) doit être comprise entre la valeur 0 et 1. Toutefois, lorsque l'isotherme n'accède pas à la saturation, la valeur (c) peut être supérieure à 1. Dans ce cas, le résultat n'a pas de signification physique dans une approche statistique.

Notons que, dans de nombreux cas, il est difficile de choisir entre les isothermes BS ($c = 0$) et HS ($c = 1$). Brouers a suggéré l'isotherme Brouers Gaspard (BG) avec $c = 0,5$, qui est défini comme suit (Brouers et Al-Musawi., 2015) :

$$q_e = q_m \left(1 - \exp - \left(\frac{C_e}{b} \right)^a \right) \quad (I.20)$$

$$C_{e\ 0,5} = b(\ln 2)^{1/a} \quad (I.21)$$

II.6. Modèles cinétiques d'adsorption

Afin d'étudier le taux d'adsorption chimique et l'étape de détermination de la vitesse du processus d'adsorption, les modèles de cinétique sont explorés. D'une manière générale, les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être classés en deux classes (Ray et al., 2020):

- i. Les modèles basés sur la réaction cinétique ;
- ii. Les modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion ;

En outre, les modèles cinétiques de réaction d'adsorption sont dérivés de la cinétique de réaction chimique. Cependant, les modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion sont considérés comme comprenant cinétiquement trois étapes importantes qui peuvent être résumées comme suivant (Ray et al., 2020) :

- (1) La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelées encore diffusion externe ;
- (2) La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intraparticulaire ;
- (3) La réaction d'adsorption dite réaction de surface.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). En outre, la réaction de surface étant également une étape rapide, plusieurs auteurs ont considéré que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption (Marrakchia et al., 2017, Tan et Hameed., 2017, Wakkal et al., 2019).

Chapitre I : Revue bibliographique

Dans la littérature, habituellement, trois modèles cinétiques classiques sont choisis pour l'étude de la cinétique chimique de l'élimination des contaminants des eaux usées, à savoir, le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

D'un point de vue théorique, ces modèles supposent que les constantes cinétiques ne varient pas dans le temps. Ce concept n'est pas adapté à la réalité solide-liquide locale, en particulier lorsque les réactifs étaient particulièrement limités par des parois ou des limites de phase. En conséquence, sur la base d'observations théoriques et phénoménologiques, Kopelman a démontré que le coefficient de vitesse dépend du temps (Crini et Lichtfouse., 2018). Les auteurs ont supposé que, d'une part, dans le cas où les surfaces adsorbantes sont homogènes, la dépendance fractale du coefficient de vitesse est attribuée à l'occupation progressive des sites d'adsorption par des voies plus lentes disponibles pour l'adsorbat. D'autre part, dans le cas de surfaces adsorbantes hétérogènes, la diminution du paramètre cinétique avec le temps a été liée à l'adsorption progressive sur des sites caractérisés par des énergies d'activation plus élevées. Cette approche permettrait de clarifier le mécanisme de l'évolution du processus à l'échelle microscopique et de fournir une compréhension plus réaliste, ce dernier point étant à son tour une condition préalable à la conception fiable de réacteurs chimiques à grande échelle (Crini et Lichtfouse., 2018).

En outre, la cinétique de type fractal (f) permet de décrire le conducteur d'adsorption aux frontières solide/solution produisant dans les espaces fractals. La formule suivante donne le coefficient de vitesse avec les "mémoires" temporelles (Crini et Lichtfouse., 2018, El Bardiji et al., 2020) :

$$k_f = k t^{-h} \quad (I.22)$$

Où ; k_f est le coefficient de taux instantané.

- k : le coefficient de taux indépendant du temps.
- h : l'exposant fractal, mesurant la dimensionnalité du système fractal.

Au niveau moléculaire, les molécules adsorbées principalement fluctuent aléatoirement autour de leurs positions initiales et l'exposant (h) est fortement lié à la probabilité qu'une molécule retourne à sa position initiale après un certain temps.

Il en résulte des phénomènes de ségrégation et d'autoplanification avec une diminution associée de la probabilité de réaction dans le temps (Kopelman, 1988).

Browsers et Sotolongo ont développé une approche théorique plus généralisée pour décrire la cinétique de type fractal, qui est basée sur des concepts statistiques. Ils ont dérivé une expression pour le coefficient de vitesse instantanée qui dépend du temps caractéristique du processus " $\tau(n, \alpha)$ " son ordre fractionnaire (n) et le paramètre de temps fractal appelé (α) qui est un indice de temps fractal. Ce dernier exprime l'effet mémoire dû à l'hétérogénéité du système et caractérise la variation temporelle de la constante de vitesse (Crini et Lichtfouse, 2018).

Le paramètre (α) est approprié pour le rôle joué par (h) dans l'approche de Kopelman. Le modèle " $BSf(n, \alpha)$ " intègre largement l'adsorption et le fractal, l'irréversibilité, la nature de la naissance et la fin de la procédure (Crini et Lichtfouse, 2018).

Dans ce qui suit, d'une part, une brève description des trois modèles cinétiques classiques qui sont largement utilisés dans plusieurs études (modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo-seconde ordre et diffusion intraparticulaire) ainsi leurs formes non linéaires et linéaires seront définies.

D'autre part, les modèles fractals (f), ainsi que les expressions des temps de demi-adsorption correspondants, seront discutés.

II.6.1. Modèles basés sur la réaction cinétique

a) Modèles cinétiques de type classique (canonique)

- **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)**

La cinétique du pseudo premier ordre (PPO) est un modèle bien connu et largement utilisé pour corrélérer des données cinétiques d'adsorption pour divers systèmes solide/liquide. La forme originale de ce modèle a été proposée par Lagergren (Lagergren, 1898) qui est la première équation connue pour décrire le taux de sorption dans le système en phase liquide. Cette équation est connue sous le nom d'équation de taux du premier ordre de Lagergren. L'expression de l'équation de Lagergren comme pseudo premier ordre a été donnée par Sharma et al., 1990 pour corrélérer la cinétique d'adsorption du Ni(II) dans la wollastonite. Cette dernière peut être définie comme suit :

Chapitre I : Revue bibliographique

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.23)$$

La forme intégrée de cette équation est donnée selon l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.24)$$

Où ;

- q_e, q_t : les quantités de soluté adsorbées (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t , respectivement.
- k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}).

La valeur de la quantité du soluté adsorbé (q_t) à l'instant t , ainsi le temps de demi-adsorption ($t_{0,5}$) peuvent être déterminé par les relations suivantes, respectivement :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) = q_e \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) \quad (I.25)$$

$$t_{0,5} = \ln 2 / k_1 \quad (I.26)$$

- **Modèle cinétique de pseudo-second ordre**

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-seconde ordre (Ho et Mckay., 1999). Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.27)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.28)$$

Où ; k_2 est la constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$).

La quantité du soluté adsorbé (q_t) à l'instant t , ainsi le temps de demi-adsorption ($t_{0,5}$) de ce modèle peuvent être déterminé par les relations suivantes, respectivement :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} = q_e \frac{t/\tau_2}{1 + t/\tau_2} \quad (I.29)$$

$$t_{0.5} = 1/k_2 q_e \quad (I.30)$$

b) Modèles cinétiques de type fractal

• Modèle Fractal Brouers Sotolongo "BSf (n,α)"

L'équation cinétique fractale généralisée Brouers Sotolongo (BSf) a été développée afin de fournir une fonction universelle pour la cinétique des systèmes complexes caractérisés par des comportements exponentiels étirés et/ou des lois de puissance. Cette fonction cinétique unifie et généralise les précédentes tentatives théoriques de description de ce qui a été appelé "cinétique fractale".

Le modèle BSf (n,α) a été exprimé selon l'équation suivante (Brouers et Sotolongo., 2006):

$$q_{n,\alpha}(t) = q_e \left(1 - \left(1 + (n-1) \left(\frac{t}{\tau_{n,\alpha}} \right)^\alpha \right)^{-\frac{1}{n-1}} \right) \quad (I.31)$$

Où ;

- n : l'ordre de réaction fractionnaire.
- α : représente l'indice de temps fractal lié à la cinétique d'adsorption et de diffusion fractale en fonction de l'hétérogénéité énergétique et géométrique de l'adsorbant.
- τ_{n,α}: le temps caractéristique de la cinétique d'adsorption exprimée par la relation ci-dessous.

$$\tau_{n,\alpha} = (k_{n,\alpha} (q_e)^{n-1})^{\frac{1}{\alpha}} \quad (I.32)$$

Le temps nécessaire pour absorber la moitié de la quantité maximale adsorbée (temps de demi-adsorption) est exprimé par la formule suivante (Brouers., 2014) :

$$t_{0.5} = \tau_{n,\alpha} \left(\frac{2^{n-1} - (n-1)}{n-1} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (I.33)$$

Donnant des valeurs particulières à (n) et (α), plusieurs équations approximatives peuvent être tirées de l'équation générale BSf (n,α).

- **Modèle fractal de pseudo-premier ordre**

Lorsque $n = 1$ et $\alpha = 1$, avec l'approche de Kopelman ($k_f = k t^{-h}$), le modèle fractal de pseudo-premier ordre (F-PPO) est développé selon la formule ci-dessous (Brouers et Sotolongo-Costa., 2006) :

$$q_t = q_e \left(1 - \exp \left(- \frac{k_{1f} t^{1-h}}{1-h} \right) \right) \quad (I.34)$$

Où ; k_{1f} est la constante de vitesse du fractal pseudo-premier ordre ($1/\text{min}^{(1-h)}$).

Le temps de demi-adsorption de ce modèle peut être déterminé par la relation suivante :

$$t_{0.5} = \left(\frac{(1-h)\ln 2}{k_{1f}} \right)^{\frac{1}{1-h}} \quad (I.35)$$

- **Modèle fractal de pseudo-second ordre**

Dans le cas où $n = 2$, $\alpha = 1$ et $k_f = k t^{-h}$, le modèle fractal de pseudo-second ordre (F-PSO) est développé par la formule suivante (Brouers et Sotolongo-Costa., 2006) :

$$q_t = q_e \frac{k_{2f} q_e t^{1-h}}{(1-h) + k_{2f} q_e t^{1-h}} \quad (I.36)$$

Où ; k_{2f} est la constante de vitesse du fractal pseudo-second ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}^{(1-h)}$).

Ainsi, le temps de demi-adsorption de ce modèle est déduit par la relation suivante :

$$t_{0.5} = \left(\frac{(1-h)}{k_{2f} q_e} \right)^{\frac{1}{1-h}} \quad (I.37)$$

- **Modèle de Weibull**

Lorsque, $n=1$ et $\alpha \neq 1$, le modèle cinétique de Weibull est obtenu. Il est également appelé cinétique d'Avrami ou modèle fractal de Weibull de premier ordre.

L'équation de ce modèle s'écrit comme suit (Brouers., 2014) :

$$q_t = q_e \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_{1,\alpha}} \right)^\alpha \right) \right) \quad (I.38)$$

Avec $\tau_{1,\alpha} = k_{1,\alpha}^{-1}$ où $k_{1,\alpha}^{-1}$ est la constante de Weibull (min^{-1}).

$$t_{0.5} = \tau_{1,\alpha} (\ln 2)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (I.39)$$

En outre, le modèle de Weibull permet de définir certains paramètres cinétiques, tels que les modifications possibles des taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale du contaminant et du temps de sorption, et détermine les ordres cinétiques fractionnaires (Vargas et al., 2011).

- **Modèle de Hill**

Le modèle de Hill est atteint lorsque $n = 2$ et $\alpha \neq 1$, il est également appelé le modèle fractal de Hill de second ordre. La formule de ce modèle s'exprime comme suit (Brouers., 2014):

$$q_t = q_e \frac{\left(\frac{t}{\tau_{2,a}}\right)^a}{1 + \left(\frac{t}{\tau_{2,a}}\right)^a} \quad (\text{I.40})$$

avec :

$$\tau_{2,a} = (q_e, h k_{2,a}) - 1 \quad (\text{I.41})$$

Où ; $k_{2,a}$ est la constante de Hill (g/ mg.min).

$$t_{0.5} = \tau_{2,a} \quad (\text{I.42})$$

Le modèle de Hill a été largement utilisé pour l'étude des relations de l'effet de la masse sigmoïdal dans plusieurs applications, à savoir, les contextes pharmacologiques, physiologiques et biochimiques (Al-Musawi et al., 2017).

II.6.2. Modèles basés sur le transfert de masse et/ou la diffusion

- a) **Modèles cinétiques de type classique (canonique)**

- **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Le modèle de diffusion intraparticulaire est développé en 1963 par Weber et Morriss (Weber et Morriss., 1963). Il est principalement utilisé pour identifier l'étape de contrôle du taux dans le processus et le mécanisme d'adsorption. Comme il est déjà mentionné, généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux (i) : le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule; (ii) : le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante; (iii) le transfert du soluté vers les sites adsorbants (diffusion dans les micros et macros pores); (iv) : interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface (adsorption, complexation et précipitation) (Konicki et al., 2013).

Chapitre I : Revue bibliographique

Le modèle de diffusion intraparticulaire est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{WM}\sqrt{t} + c \quad (I.43)$$

Où ;

- k_{WM} : la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g.min^{1/2}).
- c : la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en (mg/g).

- **Modèle de Furusawa et Smith (Diffusion externe)**

Le modèle de diffusion de film liquide peut être appliqué dans le cas où le transport des molécules de soluté de la phase liquide à la limite de la phase solide joue un rôle important dans l'adsorption. Le modèle de diffusion externe suppose que la concentration à la surface de l'adsorbant tend vers zéro et que la diffusion intraparticulaire est négligeable aux premiers instants de contact (Krishna Prasad et Srivastava., 2009, Sulak et al., 2007).

En 1973, Furusawa et Smith ont proposé un modèle afin de déterminer le coefficient de diffusion du film pour la sorption du benzène sur du charbon actif (Furusawa et Smith., 1973). L'équation de ce modèle a été utilisée pour calculer le coefficient de transfert de masse externe pour de nombreux systèmes de sorption, elle peut être définie selon la formule suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + m_s K} + \frac{m_s K}{1 + m_s K} \exp \left[- \left(\frac{1 + m_s K}{m_s K} \right) K_{FS} S_A t \right] \quad (I.44)$$

Où ;

- K_{FS} : le coefficient de transfert de masse externe du modèle Furusawa et Smith (cm/s).
- K : une constante (L/g).
- m_s : la masse de l'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).
- S_A : la surface externe de l'adsorbant par unité de volume de suspension sans particules (cm⁻¹).

Cette dernière est décrite par la relation suivante :

$$S_A = \frac{3 m_s}{R_p \rho_p (1 - \epsilon_p)} \quad (I.45)$$

Où ;

- R_p : le rayon de la particule (cm).
- ρ_p : la densité des particules (g/L).
- ε_p : la porosité des particules.

- **Modèle de Mathews et Weber**

En 1976, un modèle alternatif au précédent appelé modèle de Mathews et Weber a été développé (Mathews et Weber., 1976). Ils ont directement déterminé le coefficient de transfert de masse externe à partir de l'équation suivante :

$$C = C_0 \exp(-S_A k_{MW} t) \quad (I.46)$$

Où ; k_{MW} est le coefficient de transfert de masse externe du modèle Mathews et Weber (cm/s).

- **Modèle de Vermeulen**

L'équation de Vermeulen pour la cinétique d'adsorption est un modèle basé sur la diffusion. Il peut être utilisé pour prédire les données expérimentales d'adsorption sur toute la plage de temps.

La forme du modèle de Vermeulen pour une identification plus facile est la suivante (Vermeulen., 1953) :

$$F = \sqrt{1 - \exp(-k_V t)} \quad (I.47)$$

Où ; k_V est la constante cinétique de Vermeulen, elle représente la réciproque d'un temps de transport caractéristique et peut s'écrire comme suit :

$$k_V = \frac{\pi^2 D_V}{R_p^2} \quad (I.48)$$

Où ; D_V est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante de Vermeulen (m^2/s).

- **Modèle de diffusion de film**

Selon la littérature, si le processus était limité par une résistance externe, la relation entre le logarithme de la concentration et le temps serait linéaire (Nevskaia et al., 1999). Cependant, ce type de relation n'a pas été montré dans tous les adsorbats. Dans ce cas, si le processus était contrôlé par la diffusion dans les particules poreuses, il serait régi par l'équation à la période initiale d'adsorption (Ishizuka et al., 2006):

$$F = \frac{6}{R_p} \sqrt{\frac{D_{st} t}{\pi}} \quad (I.49)$$

Où ; D_{st} est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante à temps court (m^2/s).

- **Modèle de diffusion interne homogène**

Il existe une littérature abondante où différents chercheurs estiment quatre régions du processus d'adsorption tel que le transfert de masse externe suivi de la diffusion intraparticulaire dans les macro, méso et micropores (Demirbas et coll., 2004). Par conséquent, une diffusion dans les particules appelées la diffusivité apparente (D_{app}) est estimée pour les particules sphériques, peut avoir lieu.

Cette dernière est décrite selon l'équation suivante (Vaibhav et coll., 2005) :

$$D_{app} = 0,003055 \frac{R_p^2}{t_{0,5}} \quad (I.50)$$

Où ;

- D_{app} : la diffusivité apparente dans les particules (m^2/s).
- R_p : le rayon des particules d'adsorbant (cm).
- $t_{0,5}$: le temps de demi adsorption(s).

En outre, lorsque le coefficient D_{app} est de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2/s$ la diffusion intraparticulaire représente l'étape limitante du processus (Singh et coll., 2006).

- **Représentation des paramètres expérimentaux en termes de groupe sans dimension**

Les paramètres expérimentaux peuvent être également représentés en termes de groupes adimensionnels afin d'étudier le comportement de transfert de masse. Ils peuvent être exprimés en termes de nombre de Biot pour examiner l'étape de limitation. En outre, le nombre de Biot relie la résistance de transfert de masse externe à la résistance de transfert de masse interne. C'est le rapport entre la vitesse de transport à travers la couche liquide et la vitesse de transfert de masse intraparticulaire.

Il peut être défini par la formule ci-dessous (Davila-Guzman et al., 2012, Traegner et Suidan., 1989):

$$\text{Biot} = \frac{k_{MW} R_p C_0}{d D_{app} q_e} \quad (\text{I.51})$$

Où ;

- k_{MW} : le coefficient de transfert de masse externe du modèle Mathews et Weber (cm/s).
- d : le diamètre de la particule d'adsorbant (cm).
- D_{app} : la diffusivité apparente dans les particules (m^2/s).

Afin de déterminer l'étape limitante le taux de sorption dans le mécanisme d'adsorption, différents intervalles de Biot ont été définis (Prasad et Srivastava., 2009) :

- Lorsque $Bi \ll 1$: la diffusion du film est l'étape de contrôle.
 - Lorsque $Bi \gg 100$: la diffusion intraparticulaire est le phénomène limitant.
- Lorsque $1 < Bi < 100$: la diffusion du film et la diffusion intraparticulaire sont les étapes limitantes.

a) Modèles cinétiques de type fractal

- **Modèle fractal de Vermeulen**

Selon l'approche de Kopelman décrite au-dessus, le modèle cinétique fractal de Vermeulen suit la dépendance temporelle de type fractal pour k_v , par conséquent, la forme fractale du modèle Vermeulen est décrite comme suit (Balsamo et Montagnaro., 2015) :

$$F = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{vf} t^{1-h}}{R_p^2}\right)} \quad (\text{I.52})$$

Où ; D_{vf} est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante du modèle fractal de Vermeulen (m^2/s).

II.7. Étude thermodynamique

Le taux et la quantité d'adsorption sont les deux principaux facteurs permettant de vérifier le potentiel du processus d'adsorption. Cependant, des paramètres thermodynamiques sont nécessaires pour étudier si le processus d'adsorption est spontané ou non (Kumar et al., 2018).

Les variations de l'énergie libre de Gibb's (ΔG°), de l'entropie (ΔS°) et de l'enthalpie (ΔH°) sont les paramètres thermodynamiques standards qui permettent de fournir des indications sur la nature, la faisabilité de l'adsorption, sur la base des conditions d'adsorption dépendantes de la température. L'énergie cinétique du soluté dans la solution est directement liée à la température. Avec une augmentation de la température, l'augmentation simultanée du taux de diffusion de l'adsorbat est également observée.

Par conséquent, la température modifie de manière significative l'état d'équilibre ainsi les paramètres thermodynamiques.

ΔG° à chaque température peut être déterminée à l'aide de l'équation donnée (Nouri et al., 2007) :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (I.53)$$

Où ;

- ΔG° : l'énergie libre de Gibbs (J/mol).
- K_d : la constante d'équilibre thermodynamique sans dimension.
- R : la constante universelle des gaz parfaits (J/mol K).
- T : la température absolue (K).

La constante K_d peut être calculé par q_e/C_e à une température particulière. En outre, la valeur de ΔG° pour chaque température est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.54)$$

Où ;

- ΔH° : l'enthalpie standard (J/mol).
- ΔS° : l'entropie standard (J/molK).

Chapitre I : Revue bibliographique

De même, la constante d'équilibre thermodynamique, l'entropie et l'enthalpie peuvent être également liées l'une à l'autre sous la forme suivante :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (I.55)$$

En outre, le tracé du graphique entre $\ln K_d$ et $1/T$ donne une ligne droite, ΔH et ΔS sont des constantes, ainsi l'intersection et la pente peuvent être utilisées pour le calcul du changement d'entropie et d'enthalpie.

Partie III. Matériaux adsorbants

III.1. Définition

À titre de clarification, tous les solides sont des adsorbants au sens strict. Un adsorbant est un matériau poreux, autrement dit, réseau poreux qui est désigné par une surface développée. La surface totale d'un solide poreux est définie comme la somme de sa surface interne et externe. Elle est appelée usuellement la surface spécifique qui est la grandeur clé, car elle définit le rapport de surface sur le volume ou la masse de l'adsorbant. Cette grandeur peut être considérée dans un premier temps comme une référence pour estimer rapidement la capacité de stockage d'un adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de texture de l'adsorbant (réseau poreux). Les matériaux poreux qui possèdent une très grande surface spécifique sont potentiellement les plus efficaces pour stocker des composés par adsorption. Leurs caractéristiques et la présentation de ces matériaux sont développées (Tien., 2019).

III.2. Caractéristiques

D'un point de vue théorique et expérimental, un adsorbant ou un matériau poreux est caractérisé par des cavités, appelées pores, dont les parois augmentent la surface spécifique. En outre, un pore est une cavité qui a une profondeur plus importante que sa largeur. Les propriétés d'un solide poreux dépendent principalement de la géométrie, de la taille et de la distribution de ses pores. D'après l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), nous pouvons classer les pores selon leurs diamètres en cinq groupes, à savoir ;

- i. Ultra-micropores : $D_{\text{pore}} < 0,7 \text{ nm}$;
- ii. Super-micropores : $0,7 < D_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$;
- iii. Micropores : $D_{\text{pore}} > 2 \text{ nm}$;
- iv. Mésopores : $2 \text{ nm} < D_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$;
- v. Macropores : $D_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$.

La figure I.4 illustre les différents types de pores qui peuvent être présentés sur un matériau poreux ; ils sont définis comme suit (Rodriguez-Reinoso et Linares-Solano., 1989) :

- 1 : pores irréguliers.
- 2 : pores ouverts et borgnes.
- 3 : pores ouverts et en intercommunication.
- 4 : pores fermés.

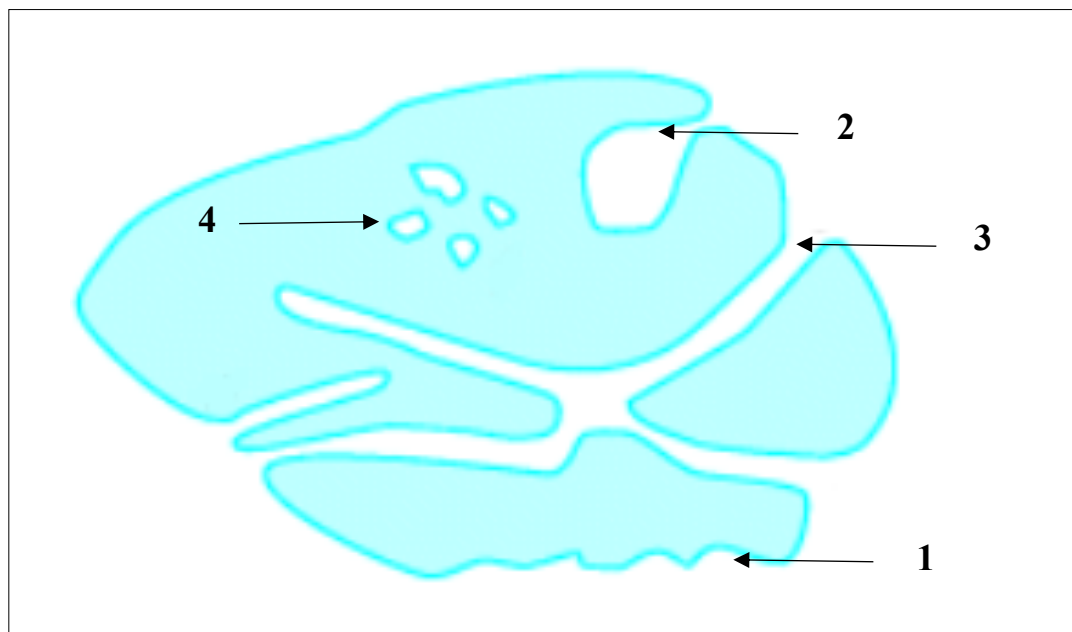


Figure I.4 : Représentation schématique d'un matériau poreux avec différents types de pores.

En outre, les parois des pores ouverts sont responsables de la surface spécifique importante des matériaux poreux. Toutefois, les polluants ne peuvent être adsorbés que sur les parois des pores dont la largeur est supérieure à l'encombrement stérique des polluants, et par conséquent, les tailles des pores ont des rôles importants dans le phénomène d'adsorption (Do., 1998, Py et al., 2003).

III.3. Différents types d'adsorbants

Suite aux grandes quantités de substances polluantes générées par l'être humain et ses activités domestiques et industrielles, l'environnement ne cesse d'être altéré et dégradé. La dépollution des eaux contaminées se fait par différents procédés d'épuration ou l'adsorption est la technique la plus utilisée, vu son faible coût et la facilité de sa mise en œuvre. Plusieurs recherches ont fait l'objet de cette méthode dont des études sur divers adsorbants a fait l'objet d'une large recherche.

Par conséquent, il est peut-être utile de citer brièvement quelques différents types d'adsorbants.

III.3.1. Charbon actif industriel

Le charbon actif industriel est le matériau le plus utilisé dans différents domaines domestiques et industriels surtout dans le domaine de l'épuration des eaux usées en raison de ses multiples propriétés physicochimiques telles que la porosité, la surface spécifique et les groupements fonctionnels de sa surface. Ces propriétés varient suivant le matériau de base utilisé (précurseur) et les conditions opératoires de préparation du charbon actif (activation chimique ou physique, température de carbonisation...). Toutefois, le prix élevé du charbon actif reste toujours un souci (Tien., 2019, Danois., 2020).

III.3.2. Adsorbants alternatifs

Plusieurs matériaux sont désignés comme des adsorbants alternatifs pour remplacer le charbon actif industriel, à savoir, les matériaux naturels soit biologique comme, la tourbe, la chitine et le chitosane, ou minéraux comme les alumines et bauxites, les gels de silice, les zéolithes et les argiles, ou synthétiques comme, les MOFs, les COFs, les polymères...etc (Tien., 2019). Un autre type d'adsorbants alternatifs à fait l'objet d'une large recherche, les déchets et/ou les résidus.

À l'heure actuelle, de nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. À cet effet, divers matériaux ont été étudiés. Ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché (Romaní et al., 2020).

III.4. Efficacité des ressources et valorisation des résidus autant que adsorbants

L'économie linéaire conventionnelle de la ressource au déchet est basée sur la consommation de produits fabriqués à partir de ressources primaires et leurs éliminations ultérieures après utilisation (Clark et al., 2016). L'économie circulaire, d'autre part, vise à inclure les produits qui sont conçus être facilement réparable/réutilisable/recyclable et être utilisé aussi longtemps que possible. Après leurs utilisations, les ressources de ces produits sont récupérées et utilisées pour produire de nouveaux produits. Vu que le gaspillage des ressources ne peut pas continuer indéfiniment, l'augmentation de l'efficacité des ressources sous la forme d'une économie circulaire est sur de nombreux agendas (Kalmykova et al., 2018). La directive

Chapitre I : Revue bibliographique

européenne sur les déchets 2008/98/CE a introduit une hiérarchie pour classer les différentes stratégies de traitement des déchets. La prévention des déchets est la stratégie la plus préférentielle, suivie de la réutilisation, du recyclage et de la valorisation des matériaux et/ou de l'énergie (European Union., 2018).

Visant ce point, plusieurs chercheurs scientifiques se sont focalisés sur la valorisation et la réutilisation des différents déchets sous forme d'adsorbants pour le traitement des eaux contaminées par différents polluants. Parmi ces déchets, il est utile de désigner trois types.

III.4. 1. Déchets industriels

Les déchets industriels sont connus sous le nom ; matériaux solides, liquides, gazeux, ou mélanges, qui sont indésirables et émis ou rejetés par tout processus industriel tels que les usines, les centrales électriques et les opérations minières...etc. Selon leurs natures, ils peuvent être classés en plusieurs types, à savoir, les déchets solides industriels organiques, inorganiques, et les déchets solides des industries de la conservation des aliments (Soliman et Mustafa., 2020).

Plusieurs études ont été menées sur l'élimination par adsorption de différents polluants par des adsorbants à base de déchets industriels tels que, les boues d'épuration (Li et al., 2020), les déchets de verre (Peterlla et al., 2016, Tsai et al., 2019), les boues de borax (Senberber et al., 2017).

III.4.2. Déchets alimentaires

Les déchets alimentaires sont un type de déchet organique qui provient de nombreuses sources comme les restaurants, les ménages, les cafétérias et les usines de transformation, contribuant à une part importante des déchets solides municipaux. Dans une chaîne d'approvisionnement alimentaire, les déchets alimentaires peuvent être divisés en pré-consommation et post-consommation. Le pré-consommateur contient les déchets produits par la transformation, l'agriculture et la distribution, tandis que la post-consommation contient les déchets générés par la préparation et la consommation des repas.

Selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture "Food Alimentation Organization (FAO) ", environ 1,3 milliard de tonnes d'aliments comestibles sont gaspillées chaque année (FAO., 2019). À cet effet, une grande attention a été attirée par plusieurs

Chapitre I : Revue bibliographique

chercheurs sur la valorisation de ces déchets autant qu'adsorbants efficaces pour le traitement des effluents pollués.

A titre d'exemple ; Fan et Zhang., 2015, Ganesh et al. 2014, Ince et al., 2017, Massimi et al., 2018, Meilani et al., 2020 et Zheng et al., 2008 ont évalué l'efficacité de différents déchets alimentaires au tant que adsorbant pour l'élimination de différents polluants organiques et inorganiques.

III.4.3. Déchets agricoles solides

Les déchets agricoles solides sont un terme général désignant les substances organiques rejetées par les êtres humains dans le processus de production agricole ou produite naturellement. Il comprend principalement les déchets végétaux, les produits agricoles et les dérivés de traitement des déchets...etc. Plus précisément, les déchets agricoles solides sont des matières lignocellulosiques dont les principaux composants structurels sont la lignine, la cellulose et l'hémicellulose (Salleh et al., 2011). À titre de clarification, la lignine n'est qu'un polymère aromatique, qui se compose de groupes fonctionnels carbonyle, hydroxyle, méthyle et autres. Tandis que, l'hémicellulose et la cellulose contiennent toutes deux des groupes fonctionnels oxygénés comprenant des groupes carbonyle, hydroxyle et éther (Zhou et al., 2015).

En outre, environ de 36% de la superficie mondiale des terres convient à la production agricole et environ 11% ou 1,5 milliard d'hectares de terres sont actuellement utilisés pour la production végétale, en conséquent, des dommages écologiques considérables sont causés par le rejet de ces déchets (FAO., 2019). À cet effet, la recherche sur l'utilisation des déchets agricoles solides a suscité de nombreuses inquiétudes. La rationalisation des déchets agricoles est d'une importance capitale non seulement pour réduire efficacement la pollution de l'environnement et améliorer l'environnement écologique, mais également obtenir l'effet de traitement des déchets par les déchets (Huang., 2017, Romaní et al., 2020).

À l'heure actuelle, une grande attention a été attirée par plusieurs chercheurs sur l'utilisation des déchets agricoles lignocellulosiques partout dans le monde en tant qu'adsorbants efficaces dans le traitement de différents effluents pollués. En outre, plusieurs sous-produits lignocellulosiques comme les feuilles de thé (Ahsan et al., 2018), la phanera vahlii (Ajmani et al., 2020), l'orge décortiquer (Balarak., 2016), les écorces de riz (Balarak et al. 2019), les épis de maïs (Duan et al., 2019), les pommes de pin d'Alep (Elmoubarki et al.

2017), l'aloë vera (Giannakoudakisa et al., 2018), les coquilles de palmier (Guo et al., 2005), les mauvaises herbes (Güzel et al., 2017), l'eucalyptus (Han et al., 2020), les coquilles de noix de coco (Hao et al., 2018), les pelures de pastèque (Jawad et al., 2019), les graines de moringa (Khamis Soliman., 2019), les pelures d'ananas (Krishni et al., 2014), la poudre de soie de maïs (Miraboutalebi et al., 2017), les coques de pistaches (Moussavi, Khosravi., 2011), les coquilles de noix (Ojo et al., 2017), le bois de vigne (Pouretedal et Sadegh., 2014), les tomates (Saygılı et Güzel., 2016), les graines de gossypium hirsutum (Sivarajasekar et Baskar., 2014), les coquilles de noix de cajou (Spagnoli et al., 2017), les pelures de banane, les pelures concombres, les pelures pomme de terre (Stavrinou, et al. 2018), les cosses de café (Tran et al., 2020), les palettes de déchets de bois (Tsang et al., 2007), les feuilles de bambou (Zhu et al., 2016)... etc ont été utilisés.

III.5. Utilisation des déchets agricoles solides comme adsorbants

Les ressources de déchets ont peu ou pas de valeur fiscale et constituent souvent une grande importance d'élimination. Les déchets agricoles solides, en particulier, lignocellulosiques sont utilisés dans plusieurs états.

III.5.1. Naturels

Dans le traitement de l'eau, les déchets agricoles (matériaux lignocelulosiques) sont souvent utilisés dans leurs états naturels comme adsorbants efficaces pour l'élimination de différents polluants (Khelaifia et al., 2016, Rojas et al., 2015, Romaní et al., 2020).

III.5.2. Prétraités

Certains déchets agricoles n'ont pas une bonne affinité vers les molécules de polluants organiques et/ ou inorganiques. Pour cette raison, ils subissent un prétraitement pour améliorer leurs capacités d'adsorption. Il existe plusieurs méthodes de traitement physiques et/ ou chimiques. Souvent, le traitement par agents chimiques, tels que les acides et les bases sont utilisés, en raison de la facilité, de la simplicité, de l'efficacité du traitement et du faible coût (Romaní et al., 2020, Shaheed et al., 2016, Thinakaran et al., 2008).

III.5.3. Préparation du charbon actif

Depuis long temps, plusieurs études ont été élaborées sur la préparation du charbon actif à partir des déchets agricoles solides lignocellulosique. En effet, la préparation du charbon actif comprend plusieurs étapes, lesquelles seront discutées brièvement dans ce qui suit.

III.5.3.a) Pyrolyse

La pyrolyse est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Elle sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation (Ahmed., 2016).

III.5.3.b) Activation

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température. Elle permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. L'activation est principalement divisée en deux types ; physique et chimique.

- **Activation physique** : elle consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants sont, en général, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. En outre, le niveau de température joue un rôle très important dans le processus d'activation. À basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore, tandis que, lorsque la température augmente, la vitesse de réaction augment plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité (Ahmed., 2016).
- **Activation chimique** : c'est un procédé alternatif qui met en jeu les acides, les bases et/ou d'autres agents chimiques favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec l'agent chimique afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. Ainsi, le réactif chimique peut être récupéré par le lavage du charbon actif produit. Toutefois, l'activation

chimique présente des inconvénients, comme l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques (Ahmed., 2016).

III.6. Adsorption sur des déchets agricoles lignocellulosiques

King., (1981) définit les processus de séparation comme des opérations qui transforment un mélange de substances en deux ou plusieurs flux dont la composition diffère l'un de l'autre et qui sont effectués par l'action d'agents de séparation. Les agents peuvent être de la matière, de l'énergie ou une combinaison des deux. En utilisant cette définition, les agents, ou l'un des agents, utilisés dans les processus d'adsorption sont les adsorbants impliqués. En conséquence, les adsorbants peuvent être considérés comme la base de tout processus d'adsorption. En outre, pour les praticiens de la technologie d'adsorption, la sélection d'un adsorbant pour une application donnée représente peut-être l'une des tâches les plus importantes. En principe, un adsorbant peut être sélectionné en fonction d'un certain nombre de facteurs, y compris la capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant, la cinétique d'absorption de l'adsorbat, la régénéralité, la compatibilité avec les conditions de fonctionnement. Il existe une littérature abondante sur l'utilisation d'une large variété de différents adsorbants à base de déchets agricoles lignocellulosiques dans le traitement des eaux (Tien., 2019, Zhou et al., 2015).

III.7. Les coquilles des graines de tournesol

Les graines de tournesol sont définies botaniquement comme des fruits. Elles sont composées d'une fine coque externe, le péricarpe, également appelé «coque», qui entoure et contient la graine, généralement appelée «noyau». La graine contient la plus grande proportion d'huile que l'on trouve dans un fruit (Seiler., 1997). La coque, qui comprend entre 20 et 30% de la graine, selon la variété, contient principalement des fibres brutes et une quantité insignifiante de matière grasse (Tranchino et al., 1984).

Le tournesol est la cinquième source d'huile comestible après le soja, le colza, le coton et l'arachide. La production mondiale totale de 25,8 millions de tonnes de graines de tournesol va presque exclusivement à l'extraction d'huile, fournissant 8,2% du volume mondial total, estimé à environ 107 millions de tonnes (Cantamutto et Poverene., 2007).

Les fruits de tournesol sont décortiqués avant d'entrer dans le processus industriel d'extraction d'huile. Ainsi, une énorme charge de coques de tournesol est générée chaque année.

Chapitre I : Revue bibliographique

Les coques de tournesol ont peu de valeur commerciale et deviennent un problème d'élimination en raison de leur faible densité apparente, occupant ainsi de grandes zones de stockage. Par conséquent, l'utilisation de ces déchets solides agricoles pour le traitement des eaux usées est le plus souhaitable. À cet effet, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des coquilles des graines de tournesol comme adsorbant pour le traitement des effluents pollués par différents produits organiques et inorganiques et ont réalisés plusieurs études.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons cité quelques études réalisées sur l'utilisation des coquilles des graines de tournesol comme adsorbant.

Tableau I.3 : Synthèse de quelques travaux réalisés sur l'étude de l'adsorption de différents polluants par les coquilles des graines de tournesol, naturelles ou modifiées.

Polluants	Méthode de traitement	Références
Dioxyde de carbone (CO ₂)	Activation chimique (KOH)	Deng et al., 2015
Bleu de méthylène	Activation chimique	Foo et Hameed., 2011
Acide bleu 15	(K ₂ CO ₃)	
Méthyl violet 2B	Naturel (sans aucun traitement)	Hameed., 2008
Ions de cuivre (Cu ₂ ⁺)	Carbonisation (450°C)	Maher et al., 2016
Ion nitrate (NO ₃ ⁻)	Activation chimique (HCl)	Maringe et al. 2012
Azure A	Prétraitement chimique (HCl, NaOH)	Oguntimein., 2014
Effluent textile	Prétraitement chimique (H ₂ SO ₄ , HCl)	Oguntimein et Duwane., 2014
Effluent textile	Prétraitement chimique (NaOH)	Oguntimein., 2015
Bleu de méthylène	Prétraitement chimique (HCl, NaOH)	Oguntimein., 2016
Bleu de méthylène	Naturel (sans aucun traitement)	Ong et al., 2010
Noir réactif 5	Naturel (sans aucun traitement)	Osma et al., 2007

Chapitre I : Revue bibliographique

Chlorfenvinphos	Naturel (sans aucun traitement)	Rojas et al., 2015
Chlorpyrifos		
Simazine		
Trifluraline		
Bleu Braillan	Prétraitement chimique (H ₂ SO ₄ , HCl)	Shaheed et al., 2016
Plomb (Pb(II))	Activation chimique (K ₂ CO ₃ , ZnCl ₂)	Srisorrachatr., 2017
Nickel (Ni(II))		
Zinc (Zn(II))		
Cadmium (Cd(II))		
Orange réactif 16	Naturel (sans aucun traitement)	Suteu et al., 2011
Acide violet 17	Prétraitement chimique (H ₂ SO ₄)	Thinakaran et al., 2008
Orange direct 26	Prétraitement chimique (H ₂ SO ₄)	Tomczak et Tosik., 2017
Chrome hexavalent (Cr (VI))	Activation chimique (ZnCl ₂)	Zou et al., 2015

III.8. Les noyaux de dattes

Les fruits de dattes sont traditionnellement utilisés pour préparer une large gamme de produits de dattes tels que la pâte, le sirop, le miel, la confiture et le vinaigre en plus de leur consommation directe (Chandrasekaran et Bahkali., 2013). La demande croissante de dattes a amélioré leur production qui a atteint 7,2 millions de tonnes en 2010 et environ 720 000 tonnes de déchets de fosses de datte pourraient être produits annuellement (Hossain et al., 2014). Ainsi, il existe un besoin urgent de trouver un traitement approprié pour ces déchets solides indésirables pour éviter les problèmes environnementaux et l'utilisation comme matériaux à valeur ajoutée . La composition chimique des noyaux de dattes est constituée principalement de 55-65 % de glucides, 10-20% de fibres brutes, 5-7 % de protéines, 5-10 % d'humidité et 1-2 % de cendres dont la fibre brute et les glucides sont constitués de 23% d' hémicellulose , 15% de lignine, 57% de cellulose et 5% de cendres (Barreveld., 1993).

Chapitre I : Revue bibliographique

Les noyaux de dattes constituent un sous-produit agricole bon marché, abondamment disponible et renouvelable. Ils ont été largement utilisés d'une manière significative partout dans le monde comme adsorbants pour le traitement de différents polluants organiques et inorganiques.

Dans le tableau suivant, nous avons cité quelques travaux sur l'utilisation des noyaux de dattes comme adsorbant de plusieurs polluants.

Tableau I.4 : Synthèse de quelques travaux réalisés sur l'étude de l'adsorption de différents polluants par les noyaux de dattes, naturels ou modifiés.

Polluants	Méthode de traitement	Références
O-Nitrophenol	Activation chimique (H ₃ PO ₄)	Altaher et Dietrich., 2014
Bleu de méthylène Jaune remazol	Activation physique (vapeur)	Ashour., 2010
Cobalt	Activation physique (vapeur)	Awwad et al., 2013
L-phénylalanine	Activation chimique (ZnCl ₂ , KOH)	Belhamdi et al., 2016
Ibuprofène	Activation physique (vapeur) Activation chimique (H ₃ PO ₄)	Chakraborty et al., 2020
Caféine	Activation chimique (H ₃ PO ₄)	Danois., 2020
Rhodamin B	Activation chimique (H ₃ PO ₄)	Danish et al., 2017
Lévofloxacine	Activation chimique (KOH)	Darweesh et Ahmed., 2017
Cadmium, Plombe	Activation chimique (KOH)	El-Hendawy., 2009
Bleu de méthylène Cristal violet	Prétraitement chimique (H ₂ SO ₄)	El Messaoudi et al., 2016

Chapitre I : Revue bibliographique

Céfixime	Activation chimique (NaOH, KOH)	Hasanzadeh et al., 2020
Chrome hexavalent Cr (VI)	Naturel (sans aucun traitement)	Khelaifia et al., 2016
Dioxyde de carbone (CO ₂)	Activation chimique (KOH, H ₂ SO ₄)	Ogungbenro et al., 2020
Ions fluorure	Carbonisation (250°C)	Ravanipour et al., 2017
Carbofuran 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	Activation chimique-physique (KOH/CO ₂)	Salman et Hussein., 2014
4-Chlorophenol	Activation physique (CO ₂)	Sekirifa et al., 2013b
Uranium (VI)	Traitement chimique (éther de pétrole, HCl, NaCO ₃)	Sirry et al., 2019
Phénol	Activation chimique (FeCl ₃)	Theydan et Ahmed., 2012b

Partie IV. Plans d'expériences

IV.1. Généralité

À titre de clarification, un plan expérimental prend souvent une forme dans les investigations scientifiques, de telle sorte que certains des objets expérimentaux ont été exposés à un niveau de la variable, tandis que d'autres ne l'ont pas été. Cette situation est souvent appelée "sujet expérimental" par opposition au type d'expérience "sujet témoin". Face à une erreur expérimentale ou à une autre source de variabilité des lectures, les lectures expérimentales et témoins seraient prises plusieurs fois. Cela fournit des informations sur la variabilité naturelle du système par rapport à laquelle la différence entre les deux peut être comparée. Puis, un *t*-test est utilisé pour voir si la différence entre les sujets expérimentaux et témoins est plus grande que ce que peut expliquer la variabilité inhérente au système. Si c'est le cas, nous concluons que la différence est statistiquement significative et qu'il y a un effet réel dû au traitement appliqué au sujet expérimental (Mark et Workman., 1989¹, Mark et Workman., 2003²).

IV.2. Objectifs

Les plans expérimentaux sont utilisés pour atteindre un ou plusieurs des objectifs suivants (Mark et Workman., 1989¹, Mark et Workman., 2003²) :

- i. Accroître l'efficacité de l'utilisation des ressources, c'est-à-dire, obtenir les informations souhaitées en utilisant le moins d'expériences nécessaires. Cet aspect de l'expérimentation est particulièrement important lorsque l'expérience utilise des ressources rares ou coûteuses, ou si l'expérience est destructrice de sorte que les matériaux (en particulier les plus chers) sont épuisés, ce qui est le plus important dans l'adsorption, qui nécessite des grandes quantités d'adsorbants.
- ii. Déterminer quelles variables ou quels phénomènes "facteurs" dans une expérience sont les plus importants. Cela a deux aspects : premièrement, un effet est-il suffisamment significatif pour que nous puissions être sûrs qu'il est réel et non simplement dû aux erreurs seules. Le deuxième aspect est de savoir si l'effet d'un facteur est effectivement réel ; est-il d'une ampleur suffisamment grande pour avoir une importance pratique ? La réponse à cette dernière est très importante pour comprendre le résultat de l'expérience.
- iii. Tenir compte des erreurs aléatoires.
- iv. Permettre d'estimer l'ampleur de toutes erreurs aléatoires afin de comparer nos résultats et de dire s'ils sont statistiquement significatifs.

Chapitre I : Revue bibliographique

- v. Permettre d'estimer la sensibilité aux variations de plusieurs facteurs. Cela peut aider à décider si l'une des variations observées est d'une importance pratique. En outre, une bonne conception permet également de réaliser ces estimations de sensibilité dans un contexte d'erreur réduit par rapport à l'erreur réelle. Ceci est accompli en faisant en sorte que les effets des facteurs soient effectivement "moyennés", réduisant ainsi l'effet d'erreur par la racine carrée du nombre d'éléments faisant l'objet de la moyenne.
- vi. Optimiser certaines caractéristiques du système expérimental.

En revanche, pour atteindre ces objectifs, certaines exigences sont imposées à la conception et/ou aux données à collecter. Le maximum d'informations peut être obtenu lorsque (Goupy., 2006, Mark et Workman., 1989) :

- Les exigences standards pour le comportement des erreurs sont satisfaites, c'est-à-dire que les erreurs associées aux diverses mesures sont aléatoires, indépendantes et ont une moyenne de zéro.
- Le plan est équilibré. Cette exigence est essentielle pour certains types de conceptions et sans importance pour d'autres. L'équilibre, au sens utilisé ici, signifie que les valeurs d'une variable expérimentale donnée "facteur" se produisent en combinaison avec toutes les valeurs de chacun des autres facteurs. Par exemple, les variables courantes dans l'expérimentation chimique sont la température, la concentration et la pression. Pour une conception équilibrée, des expériences doivent être effectuées où le matériau est maintenu à basse température et à la fois à haute et à basse pression. En outre, des expériences doivent être effectuées lorsque le matériau est maintenu à haute température et à haute et basse pression. Si une troisième variable, telle que la concentration d'un réactif, doit être étudiée, alors la haute et la basse pression et la haute et la basse température devraient coexister avec à la fois des concentrations élevées et basses et peut-être des concentrations intermédiaires. Ce qui précède semble impliquer qu'une expérience équilibrée exigerait toutes les combinaisons possibles de conditions. Bien que toutes les combinaisons possibles soient certainement un moyen d'atteindre cet équilibre, l'avantage des dignes «statistiques» vient du fait que des moyens intelligents ont été conçus pour atteindre l'équilibre tout en nécessitant beaucoup moins d'expériences que l'approche de toutes les combinaisons possibles ne l'exigerait.

IV.3. Méthodologie de surface de réponse

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est très utile pour étudier les interactions de deux ou plusieurs facteurs. Elle est largement utilisée dans l'ingénierie des procédés, en particulier, lorsque plusieurs variables d'entrée influencent les résultats (les variables de sortie). La méthodologie de surface de réponse est connue sous d'autres noms comme modèle de régression polynomiale.

La MSR est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utiles pour développer, améliorer et optimiser des processus (Box et al., 1978, Goupy., 1999). Elle comporte généralement trois étapes :

- i. Conception et expériences,
- ii. Modélisation de la surface de réponse par régression,
- iii. Optimisation (Goupy., 2006).

Le principal avantage de la MSR est réduire le nombre d'essais expérimentaux et le temps nécessaires pour évaluer plusieurs paramètres et leurs interactions, et d'économiser à la fois sur le matériel et le coût du personnel.

La MSR a été appliquée pour optimiser et évaluer les effets interactifs de facteurs indépendants dans de nombreux procédés industriels chimiques et biochimiques. Elle a plusieurs classes de plans, avec ses propres propriétés et caractéristiques parmi lesquels, le plan composite central, le plan Box–Behnken et le plan factoriel à trois niveaux sont les plans les plus populaires appliqués par les chercheurs.

En outre, le plan Box-Behnken a été utilisé pour étudier les effets des variables sur leurs réponses puis dans les études d'optimisation. Cette méthode convient pour ajuster une surface quadratique et elle permet d'optimiser les paramètres effectifs avec un nombre minimum d'expériences, ainsi que d'analyser l'interaction entre les paramètres (Montgomery., 2001). Afin de déterminer s'il existe une relation entre les facteurs et les variables de réponses étudiées, les données recueillies doivent être analysées de manière statistique à l'aide de la régression. Un plan de régression est normalement utilisé pour modéliser une réponse sous la forme d'une fonction mathématique (connue ou empirique) de quelques facteurs continus et de bonnes estimations des paramètres du modèle sont souhaitées (Montgomery., 2001).

III. Références

A

Aboyeji, O. O. (2013). Freshwater pollution in some Nigerian local communities, causes, consequences and probable solutions. *Academic Journal of Interdisciplinary Studies*. **2**, 111.

Ajmani, A., Patra, C., Subbiah, S., Narayanasamy, S. (2020). Packed bed column studies of hexavalent chromium adsorption by zinc chloride activated carbon synthesized from *Phanera vahlii* fruit biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **8**, 103825.

Ahmed, M. (2016). Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments : Review. *Process Safety and Environmental Protection*. **102**,168-182.

Ahsan, Md.A., Islam, Md.T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M.L., Gardea-Torresdey, J., Noveron, J.C. (2018). Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **6**, 4215-4225.

Aktar, J. (2021). Chapter 1-Batch adsorption process in water treatment. *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. 1-24.

Altaher, H., Dietrich, A.M. (2014). Characterizing o- and p-nitrophenols adsorption onto innovative activated carbon prepared from date pits. *Water Science and Technology*. **69**, 31-37.

Alver, E., Metin, A.U., Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*. **154**, 104-113.

Ashour, S.S. (2010). Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits *Journal of Saudi Chemical Society*. **14**, 47-53.

Awwad, N.S., El-Zahhar, A.A., Fouda, A.M., Ibrahim, H.A. (2013). Removal of heavy metal ions from ground and surface water samples using carbons derived from date pits. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**, 416-423.

Chapitre I : Revue bibliographique

Azizullah, A., Khattak, M. N. K., Richter, P., Häder, D.P. (2011). Water pollution in Pakistan and its impact on public health-a review. *Environment international*. **37**, 479-497.

B

Balarak D. (2016). Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies on Bisphenol A Adsorption using Barley husk. *International Journal of ChemTech Research*. **9**, 681-690.

Balarak, D., Mostafapour, F.K., Lee, S.M., Jeon, C. (2019). Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk : Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Applied Chemistry for Engineering*. **30** (3), 316-323.

Balsamo, M., Montagnaro, F. (2015). Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*. **119**, 8781-5.

Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption, CRC Press, Taylor & Francis Group. 145-196.

Barreveld, W.H. (1993). Date Palm Products, FAO Agricultural Services, Bulletin No. 101 Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.

Belhamdi, B., Merzougui, Z., Trari, M., Addoun, A. (2016). A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). *Journal of Applied Research and Technology*. **14**, 354-366.

Bilal, M., Alhafeiti, M., Ashraf, S.S., Iqbal, H.M.N. (2021). Chapter 6-Clean-green technologies for removal of emerging contaminants from industrial effluents. *Bioremediation for Environmental Sustainability*. 125-145.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, S.J. (1978) *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, John Wiley and Sons, New York.

Brouers, F. (2014). Statistical foundation of empirical isotherms. *Open Journal of Statistics*. **4** (9), 687-701.

Brouers, F., Al-Musawi, T.J. (2015). On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. *Journal of Molecular Liquids*. **212**, 46-51.

Chapitre I : Revue bibliographique

Brouers, F., Al-musawi, T.J. (2018). Brouers-Sotolongo fractal kinetics versus fractional derivative kinetics : a new strategy to analyze the pollutants sorption kinetics in porous materials. *Journal of hazardous materials*. **350**, 162-168.

Brouers, F., Sotolongo-Costa, O. (2006). Generalized Fractal Kinetics in Complex Systems (Application to Biophysics and Biotechnology). *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*. **368**, 165-175.

Brouers, F., Sotolongo, O., Marquez, F., Pirard, J.P. (2005). Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from levy distributions. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*. **349**, 271-282.

Buckerfield, S.J., Quilliam, R.S., Bussiere, L., Waldron, S., Naylor, L.A., Li.S., Oliver, D.M. (2020). Chronic urban hotspots and agricultural drainage drive microbial pollution of karst water resources in rural developing regions. *Science of the Total Environment*. **744**, 140898.

C

Cantamutto, M., Poverene, M. (2007). Genetically modified sunflower release : opportunities and risks. *Field Crops Research*. **101**, 133-144.

Carmen, Z., Daniela, S. (2012). Textile Organic Dyes -Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents -A Critical Overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention*.

Catherine, H.N., Ou, M.H., Manu, B., Shih, Y.H. (2018). Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on graphene oxide nanoflakes in water. *Science of the Total Environment*. **635**, 629-638.

Chakraborty, P., Singh, S.D., Gorai, I., Singh, I., Rahman, W.U., Halder, G. (2020). Explication of physically and chemically treated date stone biochar for sorptive remotion of ibuprofen from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*. **33**, 101022.

Chandrasekaran, M., Bahkali, A.H. (2013). Valorization of date palm (*Phoenix dactylifera*) fruit processing by-products and wastes using bioprocess technology-review *Saudi Journal of Biological Sciences*. **20**, 105-120.

Chapitre I : Revue bibliographique

Chowdhury, M.F, Khandaker, S., Sarker, F., Islam, A., Rahman, M.T, Rabiul Awual, M.D. (2020). Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater : A review. *Journal of Molecular Liquids*. **318**, 114061.

Clark, J.H., Farmer, T.J., Herrero-Davila, L., Sherwood, J. (2016). Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. *Green Chemistry*. **18**, 3914-3934.

Crini, G., Lichtfouse, E. (2018). *Green adsorbents for pollutant removal fundamentals and design*, Springer, France.

D

Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants : A review. *Chemosphere*. **223**, 12-27.

Danish, M., Khanday, W.A., Hashim, R. (2017). Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution : BoxBehnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **139**, 280-290.

Danois, M. (2020). Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water. *Materials Today : Proceedings*. **31**, 18-22.

Darweesh, T.M., Ahmed, M.J. (2017). Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **50**, 159-166.

Davila-Guzman, N. E., Cerino-Cordova, F. J., Diaz-Flores, P. E., Rangel-Mendez, J. R., Sanchez-Gonzalez, M. N., Soto-Regalado, E. (2012). Equilibrium and kinetic studies of ferulic acid adsorption by Amberlite XAD-16. *Chemical Engineering Journal*. **183**, 112-116.

De Boer, J. H. (1956). Adsorption Phenomena (Chapter). *Advances in Catalysis*. **8**, 17-161, 18-161.

Demirbas. E., Kobya. M., Senturk. E., Ozkan. T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*. **20**, 533-540.

Chapitre I : Revue bibliographique

Deng, S., Hu, B., Chen, T., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Yu, G. (2015). Activated carbons prepared from peanut shell and sunflower seed shell for high CO₂ adsorption. *Adsorption*. **21**, 125-133.

Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London.

Duan, X.L., Yuan, C.G., Jing, T.T., Yuan, X.D. (2019). Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. *Fuel*. **239**, 830-840.

Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*. **55**, 331-337.

Dupont, P., Peri, J. (2012). Water transport and desalination designs. *World Pumps*. **2012**, 36-39.

E

El Bardiji, N., Ziat, K., Naji, A., Saidi, M. (2020). Fractal-Like Kinetics of Adsorption Applied to the Solid/Solution Interface. *Journal of the American Chemical Society*. **5, 10**, 5105-5115.

El-Hendawy, A.N.A. (2009). The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass. *Journal of Hazardous Materials*. **167**, 260-267.

El Messaoudi, N., El Khomri, M., Bentahar, S., Dbik, A., Lacherai, A., Bakiz, B. (2016). Evaluation of performance of chemically treated date stones : Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **67**, 244-253.

Elmoubarki, R., Taoufik, M., Moufti, A., Tounsadi, H., Mahjoubi, F.Z., Bouabi1, Y., Qourzal, S., Abdennouri, M., Barka, N. (2017). Box-Behnken experimental design for the optimization of methylene blue adsorption onto Aleppo pine cones. *Journal of Materials and Environmental Science*. **8**, 2184-2191.

Environmental Protection Agency (EPA) Ecological risk assessment United States (2015) 17 January 2019.

Chapitre I : Revue bibliographique

European Union. (2008). Official Journal of the European Union, Directives, Off. J. Eur. Union. 3-30.

F

FAO. (2019). Food and agriculture organization of the united Nations. World Agric. Towards 2015/2030.

Fan, X.D., Zhang, X.K. (2015). Adsorption of Heavy Metals by Adsorbents from Food Waste Residue. Journal of Residuals Science & Technology. **12**,155-158.

Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation, Bioresource Technology. **102**, 9794-9799.

Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution Z. Journal of Physical and Chemistry. **57**, 385-471.

Furusawa, T., Smith. J.M. (1973). Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. **12**, 2, 197- 203.

G

Ghosh, A., Dastidar, M.G. and Sreekrishnan, T.R. (2016). Recent Advances in Bioremediation of Heavy Metals and Metal Complex Dyes : Review. Journal of Environmental Engineering. **142** (9), C4015003.

Giannakoudakisa, D.A., Bandegharaeib, A.H., Tsafrakidoud, P., Triantafyllidisa, K.S., Kornarosd, M., Anastopoulos, L. (2018). Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants : A review. Journal of Environmental Management. **227**, 354-364.

Giles, C. H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.J. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids. Journal of the Chemical Society. 3973 -3993.

Goupy, J. (1999). Plans d'expériences pour surface de réponse. Dunod, Paris.

Goupy, J., Creighton, L. (2006). Introduction aux plans d'expériences. 3^{ème} édition, Dunod, Paris.

Chapitre I : Revue bibliographique

Guo, J., Xu, W.S., Chen, Y.L., Lua, A.C. (2005). Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science*. **281**, 285-291.

Güzel, F., Saygılı, H., Akkaya Saygılı, G., Koyuncu, F., Yılmaz, C. (2017). Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 144(Supplement C). 260-265.

H

Hao, Z., Wang, C., Yan, Z., Jiang, H., Xu, H. (2018). Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water. *Chemosphere*. **211**, 962-969.

Hameed, B.H. (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*. **154**, 204-212.

Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J., Liu, Z. (2020). High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology*. **366**, 239-248.

Hasanzadeh, V., Rahmanian, O., Heidari, M. (2020). Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*. **152**, 104261.

Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. **34**, 451-465.

Hossain, M.Z., Waly, M.I., Singh, V., Sequeira, V., Rahman, M.S. (2014). Chemical composition of date-pits and its potential for developing value-added product-a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. **64**, 215-226.

Huang, Y.Y. (2017). Research progress of wastewater treatment by agricultural wastes as biological adsorbent. *Applied Chemistry Industry*. **46** (2), 372-638.

I

Ince, O.K., Ince, M., Yonten, V., Goksu, A. (2017). A food waste utilization study for removing lead(II) from drinks. *Food Chemistry*. **214**, 637-643.

Chapitre I : Revue bibliographique

Ishizuka, A., Machida, M., Aikawa, M., Fujimura, Y., Tatsumoto, H. (2006). Evaluation of the removal of synthetic organic chemical by activated carbon adsorption using UV absorbance of natural organic matter as a rapid surrogate parameter. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **16**, 107-117.

J

Jaroniec, M. (1976). Statistical interpretation of the Jovanović adsorption isotherms. *Colloid and Polymer Science*. **254**, 601-605.

Jawad, A.H., Razuan, R., Appaturi, J.N., Wilson, L.D. (2019). Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H₂SO₄ activation. *Surfaces and Interfaces*. **16**, 76-84.

K

Kalmykova, Y., Sadagopan, M., Rosado, L. (2018). Circular economy - From review of theories and practices to development of implementation tools. *Resources Conservation Recycling*. **135**, 190-201.

Karimi, S., Yarak, M.T., Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **117**, 535-553.

Khelaifia, F.Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., Ziati, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution : Thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **114**, 76-86.

King, C.J. (1981). *Processus de séparation*. Deuxième éd, Mc Graw-Hill.

Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z. and Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **398**, 152-160.

Kopelman, R. (1988). Fractal Reaction Kinetics. *Journal of plankton research*. 241.

Krishna Prasad, R., Srivastava, S.N. (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash : Kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*. **146**, 90-97.

Chapitre I : Revue bibliographique

Krishni, R.R., Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2014). Food cannery effluent, pineapple peel as an effective low-cost biosorbent for removing cationic dye from aqueous solutions. *Journal Desalination and Water Treatment*. **52**, 6096-6103.

Kumar, N., Mittal, H., Alhassan, S.M., Ray, S.S. (2018). Bionanocomposite hydrogel for the adsorption of dye and reusability of generated waste for the photodegradation of ciprofloxacin : a demonstration of the circularity concept for water purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **6**, 17011-25.

L

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. **38** (11), 2221-2295.

Langergen, S., Svenska, B.K. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. **24**, 1-39.

Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe`s, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*. **22**, 249-275.

Li, Y.H., Chang, F.M., Huang, B., Song, Y.P, Zhao, H.Y., Wang, K.J. (2020). Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage. *Fuel*. **266**, 117053.

M

Mark, H. Workman, J. (1989). Statistics in spectroscopy - part 18 : hypothesis testing of Chi-square. *Spectroscopy*. **4** (7), 53-54.

Mark, H., Workman, J. (2003). *Statistics in Spectroscopy* (second ed.), Academic Press, New York.

Marrakchia, F., Ahmed, F., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H. (2017) Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*. **98**, 233-239.

Chapitre I : Revue bibliographique

Massimi, L., Giuliano, A., Astolfi, M.L., Congedo, R., Masotti, A., Canepari, S. (2018). Efficiency Evaluation of Food Waste Materials for the Removal of Metals and Metalloids from Complex Multi-Element Solutions. *Materials*. **11** (3), 334.

Matthews, A.P., Weber, W.J. (1976). Effects of external mass transfer and intraparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors. *AIChE Symposium Series*. **73**, 91-98.

Meilani, V., Lee, J.I., Kang, J.K., Lee, C.G., Jeong, S., Park, S.J. (2020). Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology. *Microporous and Mesoporous Materials*. 110764.

Michałowicz, J., Duda, W. (2006). Phenols-Sources and Toxicity, a review. *Polish Journal of Environmental Studies*. **16** : 3, 347-362.

Miraboutalebi, S.M., Nikouzad, S.K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. **6**, 191-202.

Mishra, S., Yadav, S.S., Rawat, S., Singh, J., Koduru, J.R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution : Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *Journal of Environmental Management*. **246**, 362-373.

Montgomery, D.C. (2001). *Design and Analysis of Experiments*, fifth ed. John Wiley and Sons Inc., New York, USA.

Moussavi, G., Khosravi, R. (2011). The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*. **89**, 2182-2189.

Moyo, M., Maringe, A., Chigondo, F., Nyamunda, B. C., Sebata, E., Shumba, M. (2012). Adsorptive Removal of Nitrate Ions from Aqueous Solutions Using Acid Treated Sunflower Seed Husk (*Helianthus annuus*). *International Journal of Advances in Science and Technology*. **5** (6).

Mustansar, C., Keçili, H.R. (2020). Chapter 1-Environmental pollution and environmental analysis. *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*. 1-36.

N

Nevskaia, D.M., Santianes, A., Muñoz, V., Guerrero-Ruiz, A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons : an adsorption and kinetic study. *Carbon*. **37**,1065-1074.

Nouri, L., Ghodbane, I., Hamdaoui, O., Chiha, M. (2007). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of hazardous materials*. **149**, 115-125.

O

Ojo, T.A., Ojedokun, A.T., Bello, O.S. (2017). Functionalization of Powdered Walnut Shell with Orthophosphoric Acid for Congo Red Dye Removal. *Particulate Science and Technology*. **37**, 74-85.

Oguntimein, G.B., Duwane, T. (2014). The Potential Use of Acid Treated Dried Sunflower Seed Hull as a Biosorbent for the Removal of Textile Effluent Dye from Aqueous Solution. *International Journal of Engineering And Science*. **4**, 21-30.

Oguntimein, G., Hunter, J., Kang, D.H. (2014). Biosorption of Azure Dye with Sunflower Seed Hull : Estimation of Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Parameters. *International Journal of Engineering Research and Development*. **10**, 26-41.

Oguntimein G.B. (2015). Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **790**, 1-15.

Oguntimein G.B. (2016). Textile Dye Removal using Dried Sun Flower Seed Hull a New Low Cost Biosorbent : Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Adv Res Text Eng* .**1**, 1-8.

Ogungbenro, A.O., Quang, D.V., Ali, K.A.A., Vega, L.F., Zahra, M.R.M.A. (2020). Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **8**, 104257.

Olivier Atteia. (2005). *Chimie et pollution des eaux souterraines*. Tec et Doc Lavoisier.

Chapitre I : Revue bibliographique

Ong, S.T., Keng, P.S., Lee, S.L., Leong, M.H., Hung, Y.T. (2010). Equilibrium Studies for the Removal of Basic Dye by Sunflower Seed Husk (*Helianthus annuus*), *International Journal of the Physical Sciences*. **5** (8), 1270-1276.

Osma, J.F., Saravia, V., Toca-Herrera, J. L., Couto, S. R. (2007). Sunflower seed shells : A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. **147**, 900-905.

P

Parshetti, G.K., Chowdhury, S., Balasubramanian, R. (2014). Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresource Technology*. **161**, 310-319.

Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*. **10**, 1445-1451.

Peterlla, A., Petruzzelli, V., Ranieri, E., Catalucci, V., Petruzzell, D. (2016). Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) from single- and multi-metal solutions by recycled waste porous glass. *Chemical Engineering Communications*. **203**, 940-947.

Piccin, J.S., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A., Dotto, G.L. (2017). Chapter 2-Adsorption Isotherms in Liquid Phase : Experimental, Modeling, and Interpretations. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 19-51.

Pouretedal, H.R., Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*. **1**, 64-73.

Prasad, R. K., Srivastava, S. N. (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash : kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*. **146**, 90-9.

Przystaś, W., Zabłocka-Godlewska, E., Grabińska-Sota, E. (2012). Biological removal of azo and triphenylmethane dyes and toxicity of process by-products. *Water, Air, and Soil Pollution*. **223**, 1581-1592.

Py X., Guillot A., Cagnon B. (2003). Activated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/decomposition of molecular oxygen. *Carbon*. **41**, 1533-1543.

R

Ravanipour, M., Kafaei, R., Keshtkar, M., Tajalli, S., Mirzei, N., Ramavandi, B. (2017). Fluoride ion adsorption onto palm stone : Optimization through response surface methodology, isotherm, and adsorbent characteristics data. *Data in Brief*. **12**, 471-479.

Ray, S.S., Gusain, R., Kumar, N. (2020). Chapter five - Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*. 101-118.

Rodriguez-Reinoso F., A Linares-Solano. (1989). *Chemistry and physics of carbon : a series of advances* (P.A.Thrower, Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York.

Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, J., El-Bakouri, H. (2015). Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hydrology*. **520**, 461-472.

Romaní, A., Rocha, C.M.R, Michelin, M., Domingues, L., Teixeira, J.A. (2020). Chapter 20 - Valorization of lignocellulosic-based wastes. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Resource Recovery from Wastes*. 383-410.

Ruthven, D.M. (2006). *Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids* (Chapter). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. **7**, 1-43.

S

Saleh, M.E., El-Refaey, A.A., Mahmoud, A.H. (2016). Effectiveness of Sunflower Seed Husk Biochar for Removing Copper Ions from Wastewater : a Comparative Study. *Soil and Water Research*. **11** (1), 53-63.

Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review. *Desalination*. **280** (1-3), 1-13.

Salman, M., Hussein, F.H. (2014). Batch adsorber design for different solution volume/adsorbate mass ratios of bentazon, carbofuran and 2,4-D adsorption on to date seeds activated carbon. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **2**, 1-5.

Saygılı, H., Güzel, F. (2016). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation : process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*. **113**, 995-1004.

Chapitre I : Revue bibliographique

Schweitzer, L., Noblet, J. (2018). Chapter 3.6-Water Contamination and Pollution. Green chemistry. 261-290.

Seidel-Morgenstern, A. (2004). Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms, Review. Journal of Chromatography A. **1037**, 255-272.

Seiler, G.J. (1997). Anatomy and morphology of sunflower. A.A. Schneiter (Ed.), Sunflower Technology and Production, ASA, CSSA & SSSA, Madison, WI. 67-111.

Sekirifa, M.L., Pallier, S., Hadj-Mahammed, M., Richard, D., Baameur, L., Al-Dujaili, A.H. (2013). Measurement of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at the removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions. Energy Procedia. **36**, 94-103.

Senberber, F.T., Yildirim, M., Mermer, N.K., Derun, E.M. (2017). Adsorption of Cr (III) from aqueous solution using borax sludge. Acta Chimica Slovenica. **64**, 654-660.

Shaheed, H.A., Mashkour, M.S., Juda, A.M. (2016). Kinetic and Thermodynamic Study the Adsorption of Brilliant blue Dye on Peel of Plant. International Journal of ChemTech Research. **9**, 401-411.

Sharma, K., Ogra, J. L., (1990). Nutritional evaluation of Pennisetum purpureum and tropical grasses by goats. Indian journal of animal research. **60** (7), 861-865.

Sidana, N., Kaur, H., Devi, P. (2020). Chapter 8-Organic linkers for colorimetric detection of inorganic water pollutants. Inorganic Pollutants in Water. 135-152.

Singh. K. K., Talat, M., Hasan, S.H. (2006). Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran, Bioresource Technology. **97**, 2124-2130.

Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and freundlich equations. Journal of Chemical Physics. **16**, 490-495.

Sirry, S.M., Aldakhil, F., Alharbi, O.M.L, Ali, I. (2019). Chemically treated date stones for uranium (VI) uptake and extraction in aqueous solutions. Journal of Molecular Liquids. **273**, 192-202.

Sivarajasekar, N., Baskar, R. (2014). Adsorption of Basic Magenta II onto H₂SO₄ activated immature Gossypium hirsutum seeds : Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design. Arabian Journal of Chemistry. **12**, 1322-1337.

Chapitre I : Revue bibliographique

Soliman, N.K, Moustafa, A.F., Aboud, A.A., Halim, K.S.A. (2019). Effective utilization of Moringa seeds waste as a new green environmental adsorbent for removal of industrial toxic dyes. *Journal of Materials Research and Technology*. **8** (2), 1798-1808.

Soliman, N.K., Mustafa, A.F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges ; a review. *Journal of Materials Research and Technology*. **9**, 10235-10253.

Somasiri, W., Ruan, W., Xiufen, L., Jian, C. (2006). Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. **5** (1), 1224-1234.

Soni, R., Bhardwaj, S., Shukla, D.P. (2020). Chapter 14- Various water-treatment technologies for inorganic contaminants : current status and future aspects. *Inorganic Pollutants in Water*. 273-295.

Spagnoli, A.A., Giannakoudakis, D.A., Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride : The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*. **229**, 465-471.

Srisorrachatr, S. (2017). Modified Sunflower Seed Husks for Metal Ions Removal from Wastewater. *Chemical Engineering Transactions*. **57**, 247-252.

Stavrinou, A., Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D. (2018). Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **6**, 6958-6970.

Sulak, M.T., Demirbas, E., Kobya, M. (2007). Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*. **98**, 2590-2598.

Suteu, D., Zaharia, C., Malutan, T. (2011). Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **76** (4), 607-624.

Swamy, J., Ramsay, J.A. (1999). The evaluation of white-rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*. **24**, 130-137.

T

Tan, K.L., Hameed, B.H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **000**, 1-24.

Temkin, M.I., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **12**, 327-356.

Theydan, S.K., Ahmed, M.J. (2012). Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology. *Powder Technology*. **224**, 101-108.

Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S. (2008). Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*. **151**, 316-322.

Tien, C. (2019). Chapter 2 - Adsorbents. *Introduction to Adsorption*. 7-21.

Traegner, U. K., Suidan, M. T. (1989). Parameter evaluation for carbon adsorption. *Journal of Environmental Engineering*. 115,109-128.

Tranchino, L., Melle, F., Sodini, G. (1984). Almost complete dehulling of high oil sunflower seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **61**, 1261-1265.

Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharaei, A., Chao, H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review. *Water Research*. **120**, 88-116.

Tran, T.H., Le, A.H., Pham, T.H., Nguyen, D.T., Chang, S.W., Chung, W.J., Nguyen, D.D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*. **725**, 138325.

Tomczak, E., Tosik, P. (2017). Waste plant material as a potential adsorbent of a selected azo dye, *Chemical and Process Engineering*. **38** (2), 283-294.

Tsai, C.K., Doong, R.N., Hung, H.Y. (2019). Sustainable valorization of mesoporous aluminosilicate composite from display panel glasses waste for adsorption of heavy metal ions. *Science of the Total Environment*. **673**, 337-346.

Chapitre I : Revue bibliographique

Tsang, D.C.W., Hu, J., Liu, M.Y., Zhang, W., Lai, K.C.K., Lo, I.M.C. (2007). Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets : Adsorption of Three Classes of Dyes. *Water Air Soil Pollution*. **184**, 141-155.

V

Vaibhav, V.G., Kaustubha, M., Rao, AM.S., Jayakumar. N.S. (2005). Phenol removal from aqueous solution by tamarind nutshell activated carbon : batch and column studies, *Chemical Engineering & Technology*. **28**, 914-821.

Vermeulen, T. (1953). Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **45**, 1664-70.

W

Wakkal, M., Khiari, B., Zagrouba, F. (2019). Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **96**, 439-452.

Walker, D.B., Baumgartner, D.J., Gerba, C.P., Fitzsimmons, K. (2019). Chapter 16 Surface Water Pollution. *Environmental and Pollution Science (Third Edition)*. 261-292.

Webber, T.W., Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*. **20**, 228-238.

Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*. **89**, 31-60.

World Health Organization (WHO) Guidelines for Drinking-Water Quality Geneva (fourth ed.) (2017) May 20, 2018.

X

Xiaoa, L., Liu, J., Ge, J. (2021). Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries. *Agricultural Water Management*. **243**, 106417.

Z

Zheng, W., Li, X.M., Wang, F., Yang, Q., Deng, P., Zeng, G.M. (2008). Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca-A food waste. *Journal of Hazardous Materials*. **157**, 490-495.

Chapitre I : Revue bibliographique

Zhong, W., Wang, D., Wang, Z. (2018). Distribution and potential ecological risk of 50 phenolic compounds in three rivers in Tianjin, China. *Environmental Pollution*. **235**, 121-128.

Zhou, Y., Zhang, L., Cheng, Z.J. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes : a review. *Journal of Molecular Liquids*. **212**, 739-762.

Zhu, L., Wang, Y., He, T., You, L., Shen, X. (2016). Assessment of Potential Capability of Water Bamboo Leaves on the Adsorption Removal Efficiency of Cationic Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*. **24** (2), 148-158.

Zou, Z., Tang, Y., Jiang, C., Zhang, J. (2015). Efficient adsorption of Cr (VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**, 898-905.



Méthodes / Matériels

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une description des différents aspects pratiques de notre étude tels que, les différentes méthodes d'analyses utilisées classées en deux groupes : d'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physicochimiques de la phase solide "adsorbants". D'autre part, la méthode permettant de connaître les propriétés de la phase liquide "polluante" par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible. De plus, une description détaillée des adsorbats et les différents réactifs chimiques utilisés avec la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption dans un réacteur batch sont donnés.

II.2. Techniques de caractérisation structurale et morphologique

II.2.1. Analyse texturale

La surface spécifique et le volume poreux sont deux caractéristiques principales des matériaux adsorbants. La surface spécifique ou aire massique d'un matériau poreux est la surface totale par unité de masse, elle est exprimée en m^2/g . Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des adsorbants. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. En outre, la technique d'adsorption permet de calculer la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) et également d'estimer le volume des pores et la distribution de taille des pores. Dans la présente étude, un analyseur de surface Nova 2000e (Quantachrome instruments) a été utilisé pour mesurer la surface, le rayon et le volume total des pores des adsorbants. Ces derniers ont été préalablement dégazés à $180^\circ C$ pendant un temps de 23 heures pour éliminer toute trace d'éléments volatils. Les différentes caractéristiques ont été déterminées par adsorption-désorption de N_2 à $77,3 K$.

II.2.2. Méthode de déplacement des liquides

La méthode de déplacement des liquides est une simple méthode qui sert à déterminer la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total et la porosité d'un matériau adsorbant. En outre, les mesures de densité fournissent des informations sur la taille et la distribution des pores, ainsi la perméabilité présence de défauts structurels dans le matériau adsorbant (Narbet et al., 2006).

II.2.2.a) Densité réelle

La densité réelle, dite la masse volumique réelle $\rho_{\text{réel}}$ (g/cm^3) peut être déterminée en remplissant un pycnomètre avec une masse bien définie de l'adsorbant, (m_{ads}). Le pycnomètre ainsi rempli est ajusté à son volume (V_{pyc}) par l'ajout d'une quantité bien définie du méthanol, puis on pèse l'ensemble du pycnomètre-adsorbant-méthanol. La densité réelle peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m_{\text{ads}}}{V_{\text{réel de l'adsorbant}}} \quad (\text{II.1})$$

II.2.2.b) Densité apparente

La densité apparente ou la masse volumique apparente ρ_{app} (g/cm^3) peut être déterminée à l'aide d'un cylindre calibré (éprouvette graduée). On commence d'abord par remplir le cylindre avec l'adsorbant tout en assurant un bon tassement en tapotant sur ses parois extérieures. Le volume de l'adsorbant dans le cylindre est le volume apparent ; il est noté (V_{app}). Après avoir pesé la quantité d'adsorbant (m_{ads}), on peut évaluer la densité apparente selon l'équation qui suit :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{ads}}}{V_{\text{app}}} \quad (\text{II.2})$$

II.2.2.c) Volume poreux

Le volume poreux total V.P (cm^3/g) d'un matériau adsorbant peut être déterminé à partir des résultats précédents selon l'expression ci-dessous :

$$\text{V.P} = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réel}}} \quad (\text{II.3})$$

II.2.2.d) Porosité

La connaissance de la densité réelle et la densité apparente permet de déduire la porosité ε d'un adsorbant à l'aide de l'équation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{réel}}} \quad (\text{II.4})$$

II.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des adsorbants a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons émis par un filament de tungstène et la surface de l'échantillon. L'analyse de l'intensité des électrons secondaires permet de reconstituer la morphologie de la surface observée. Dans notre étude, un microscope électronique à balayage FEI Quanta FEG 250 a été utilisé, ainsi, la morphologie des adsorbants est fournie sous forme de micrographies lumineuses.

II.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par IRTF est une méthode spectroscopique utilisée pour avoir des informations de divers groupes fonctionnels dans les matériaux. Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par un nombre d'onde caractéristique de chaque groupement fonctionnel. Ce spectre s'étend généralement de 4000 - 400 cm^{-1} . Dans cette recherche, l'acquisition des données infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type (Cary 630) en utilisant la technique ATR. La même procédure a été appliquée pour l'analyse des autres adsorbants que nous avons utilisés. Les spectres des adsorbants sont enregistrés en transmittance.

II.2.5. Spectrophotométrie UV-Vis

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est une analyse qui permet de quantifier les molécules et/ou les éléments qui sont présents en solution. Elle est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. En outre, elle est capable d'absorber des photons, dans la gamme de longueurs d'onde 180 -800 nm.

Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert qui permet à déterminer l'absorbance (A) à partir de l'équation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kCl \quad (\text{II.5})$$

Où ;

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent (A).

I_0 : intensité du faisceau incident (A).

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l/cm.g).

C : concentration massique du composé dosé (g/l).

l : épaisseur de la cuve (cm).

Dans notre étude, l'analyse des modèles de polluants étudiés a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre mono-faisceau de marque Shimadzu UV min-1240. L'analyse du chlorure de méthylthioninium a été réalisée à $\lambda_{\max}=664$ nm et celle du bisphénol A et 2,4-dinitrophénol à $\lambda_{\max}=276$ nm et $\lambda_{\max}=343$ nm, respectivement. Les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz dans la zone UV et en verre dans le visible et de dimensions $l=1$ cm.

II.2.6. Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PCZ})

Le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ}) est la valeur du pH où les charges, positives et négatives, de surface du matériau adsorbant sont égales. C'est un facteur très important dans les phénomènes d'adsorption et de l'interprétation de leurs mécanismes.

Une méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{PCZ} est la méthode d'addition des sels (Muhammad et al., 2012). Après avoir préparé une solution de NaCl 0,05 M, on transfère, dans une série de béchers un volume de 50 ml de cette solution. Le pH de chaque solution est ajusté entre 2 à 12 par l'ajout de petites quantités de solutions de HCl 0,1 M (acide) ou de NaOH 0,1 M (basique).

Le pH initial de ces solutions (noté pH_i) doit être mesuré. Par la suite, 0,15 g de l'adsorbant est ajouté à chacun des béchers qu'on ferme bien. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h. La valeur du pH final est mesuré (notée pH_f) et la valeur pH_{PCZ} de la surface peut être calculée à partir du tracé de ΔpH ($pH_f - pH_i$) = f (pH_i).

Dans notre étude, une même procédure a été appliquée pour déterminer le pH_{PCZ} pour tous les adsorbants utilisés.

II.3. Réactifs chimiques

II.3.1. Les polluants modèles

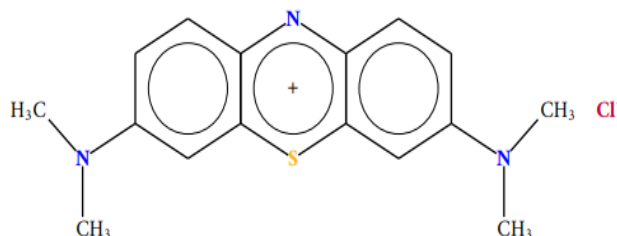
II.3.1. a) Chlorure de méthylthioninium

Le chlorure de méthylthioninium (CM), est un composé organique qui est classé comme un médicament sous le nom chlorure de méthylthioninium et comme un colorant cationique sous le nom bleu de méthylène. Il a une couleur vert foncé et lorsqu'il est dilué dans l'eau, la solution se transforme en bleu foncé en raison de la présence d'oxygène. Le nom scientifique du chlorure de méthylthioninium est le chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazin-5-ium. Ses propriétés chimiques et moléculaires sont rassemblées dans le tableau II.1 (Pelekani et Snoeyink., 2000). C'est un composé de Sigma Aldrich dont le numéro de CAS : 61-73-4 et numéro d'indice de couleur CI-52015.

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et moléculaires du chlorure de méthylthioninium.

Pureté	99,9%
Poids moléculaire	319,85 g/mol
Volume molaire	241,9 cm ³ /mol
Diamètre moléculaire	0,8 nm
Largeur	14,3 Å
Longueur d'onde maximale	668 nm
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Solubilité dans l'eau	40 g/Là 20 °C

Structure chimique



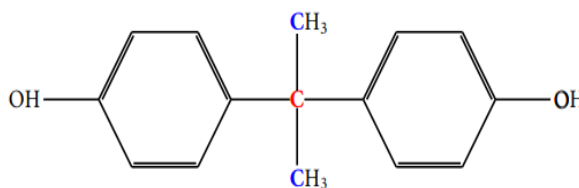
II.3.1. b) Bisphénol A

Le bisphénol A (BPA) est un composé organique de la famille des aromatiques ; il est classé parmi les composés phénoliques les plus toxiques. Le nom scientifique du bisphénol A est le 4,4'-(propane-2,2-diyl) diphénol. Il a été obtenu à partir de Sigma Aldrich et ses propriétés chimiques et moléculaires sont rassemblées dans le tableau II.2 (Staples et al., 1998, Schafer et al., 2006).

Tableau II.2 : Propriétés chimiques et moléculaires du bisphénol A.

Pureté	>98%
Poids moléculaire	228,29 g/mol
Longueur	1,06 nm
Longueur d'onde maximale	276 nm
pKa	9,8-10,3
Solubilité dans l'eau	120 mg/L
Formule chimique	C ₁₅ H ₁₆ O ₂

Structure chimique



II.3.1. c) 2,4-Dinitrophénol

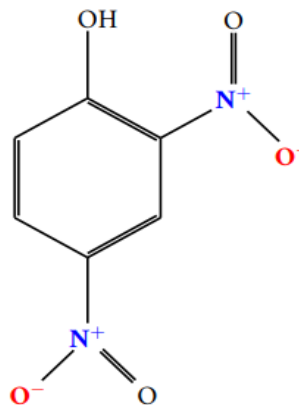
Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) est l'un des six isomères du dinitrophénol qui est un composé organique aromatique ; il est hautement toxique même à des faibles concentrations. À pH 2,6, le 2,4-dinitrophénol est incolore, il devient jaune en solution à pH 4,4.

Le 2,4-dinitrophénol a été obtenu de Sigma Aldrich, son numéro de CAS est : 51-28-5, ses propriétés chimiques et moléculaires sont rassemblées dans le tableau II.3 (SHEA et al., 1983).

Tableau II.3 : Propriétés chimiques et moléculaires du 2,4-Dinitrophénol.

Pureté	≥98%
Poids moléculaire	184,106g/mol
Longueur	23,2 Å
Longueur d'onde maximale	360 nm
pKa	4,09
Solubilité dans l'eau	2,97 g/L
Formule chimique	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅

Structure chimique



II.3.2. Autres réactifs

Afin de réaliser cette étude de recherche, nous avons utilisé plusieurs produits tels que :

- L'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) d'une pureté de 98 %, d'une densité de $1,84 \text{ g/cm}^3$, d'un poids moléculaire de $98,1 \text{ g/mol}$ et de la marque BIOCHIM CHEMOPHARMA a été utilisé pour le traitement des coquilles des graines de tournesol.
- Le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), de pureté $> 98\%$, densité $2,9 \text{ g/cm}^3$, poids moléculaire $136,3 \text{ g/mol}$, n° CAS : 7646-85, avec une solubilité de 432 g/100 ml d'eau à 25 °C et de 615 g/100 ml d'eau à 100 °C et la marque BIOCHIM CHEMOPHARMA a été utilisée pour le traitement des noyaux des dattes.
- Du méthanol (CH_3OH) d'une pureté de 99%, une densité $0,7918 \text{ g/cm}^3$ (20 °C), un poids moléculaire de $32,04 \text{ g/mol}$ et de la marque BIOCHIM CHEMOPHARMA a été utilisé pour la détermination de la densité réelle des adsorbants.
- Le chlorure de sodium ($NaCl$), d'une pureté de 95% et un poids moléculaire de $58,44 \text{ g/mol}$ et une solubilité de 36 g/L à 25°C , de marque BIOCHIM CHEMOPHARMA a été utilisé pour la détermination du pH de point charge nul des adsorbants.
- Des solutions diluées ($0,1 \text{ M}$) et (3M) ont été préparé de HCl (acide chlorhydrique, pureté 37 %, densité 1,18, poids moléculaire $36,5 \text{ g/mole}$ de marque SIGMA-ALDRICH) et NaOH ($0,1 \text{ M}$) (soude, pureté 97 %, poids moléculaire 40 g/mole et marque BIOCHEM CHEMOPHARMA). Ces solutions ont été préparées afin d'ajuster le pH des solutions de chlorure de méthylthioninium, de bisphénol A et du 2,4-Dinitrophénol. Tandis que, la solution diluée (3M) de HCl a été utilisée pour le lavage du charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes.

II.4. Expériences d'adsorption dans un réacteur agité fermé (RAF) ou Batch

L'étude de l'adsorption des polluants par les adsorbants choisis dans ce travail de recherche est réalisée dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté, dit réacteur discontinu ou réacteur batch (RAF). L'installation utilisée est composée d'un réacteur agité de 500 mL de capacité (Erlenmeyer), un agitateur (vitesse d'agitation $100 - 1500 \text{ rpm}$) et d'une sonde de température. L'agitation est assurée à l'aide d'un barreau magnétique. Les échantillons de la solution sont prélevés avec une pipette.

Les expériences d'adsorption consistent à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse d'adsorbant et un volume d'adsorbat en solution de concentration

connue. Des échantillons sont prélevés, au cours du temps et/ou à la fin de l'expérience, séparés (centrifugation et/ou filtration) puis analysés à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer l'absorbance de l'élément présent dans la solution.

II.5. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées à différent temps et à l'équilibre sont calculées à l'aide des formules suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{II.6})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{II.7})$$

Où ;

- q_t (mg/g) : la quantité adsorbée à l'instant t (min).
- q_e (mg/g) : la quantité adsorbée à l'équilibre.
- C_0 (mg/L) : la concentration initiale du polluant.
- C_t (mg/L) : la concentration du polluant à l'instant t .
- V (L) : le volume de la solution.
- m (g) : la quantité de l'adsorbant en solution.

Le rendement d'adsorption en pourcentage est calculé par la relation suivante :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.8})$$

Où ; C_0 et C_t sont les concentrations initiales et à l'instant t du polluant avant et après l'adsorption en solution aqueuse.

L'erreur relative moyenne (ARE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont calculées à partir des équations suivantes (Miraboutalebi et al., 2017) :

$$ARE = \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{modèle}}}{q_{e,\text{exp}}} \right|_i \quad (\text{II.9})$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{modèle}})^2}{N - p}} \quad (\text{II.10})$$

Où ;

- $q_{e, \text{exp}}$ et $q_{e, \text{modèle}}$ (mg/g) sont respectivement la quantité adsorbée à partir des données expérimentales et calculées à partir de chaque modèle.
- i : est le nombre de l'expérience.
- N : est le nombre des points expérimentaux et p est le nombre de paramètres du modèle.

Les mêmes relations entre ARE et RMSE sont utilisées, que ce soit pour les modèles isothermes ou cinétiques.

II.6. Références

M

Miraboutalebi, S.M., Nikouzad, S.K, Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G. (2017). Methyleneblue adsorption via maizesilkpowder: Kinetic, equilibrium, thermodynamicstudies and residualerroranalysis. *ProcessSafety and Environmental Protection*.**6**, 191-202.

Muhammad, S., Hussain, S.T., Waseem, M., Naeem, A., Hussain, J., Jan, M.T. (2012). Surface charge properties of zirconium dioxide. *Iranian Journal of Science and Technology*. **4**, 481-486.

N

Narbat, M. K., Orang, F., Hashtjin, M. S., Goudarzi, A. (2006). Fabrication of porous hydroxyapatite-gelatin compositescaffolds for bone tissue engineering. *iranianbiomedical journal*.**10**, 215-223.



Résultats / Discussion

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

III. 1. Introduction

Le chlorure de méthylthioninium (CM) ou bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique qui fait partie également d'un type de médicament dérivé des phénothiazines. Il présente un intérêt particulier en raison de son utilisation dans la coloration dans plusieurs domaines industriels tels que le textile, le cuir, les cosmétiques, le papier, l'imprimerie, le plastique, l'alimentaire, etc... (Alver et al., 2020, Dali Youcef et al., 2019, Han et al., 2020). Il est, non seulement, largement utilisé en tant que colorant, mais également comme produit pharmaceutique dans le traitement de certaines maladies (la méthémoglobinémie), et le diagnostic (mélanome et cancer de sein). Il est également utilisé comme agent thérapeutique dans les maladies neuro-dégénératives (Bradberry., 2016, Choulis., 2012, Congdon et al., 2012, Hashweh et al., 2020). Par conséquent, le CM est souvent présent dans les différents effluents rejetés dans l'environnement. Cela peut provoquer des brûlures oculaires pouvant être responsables de blessures permanentes aux yeux des humains et des animaux. Par inhalation, il peut donner lieu à de courtes périodes de respiration rapide ou difficile tandis que l'ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure et peut provoquer des nausées, des vomissements, une transpiration abondante et une confusion mentale (Zachary Zuschlag et al., 2018).

C'est pourquoi un grand nombre de chercheurs, par tous dans le monde, ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant son élimination complète ou partielle des effluents liquides. Entre autres, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées dans le traitement des effluents colorés par ce polluant. On trouve dans la littérature des matériaux de nature différente qui ont été appliqués comme adsorbants pour éliminer le CM. Toutefois, les adsorbants à base des déchets agricoles sont de plus en plus utilisés ; ils ont montré une très bonne affinité vis-à-vis du CM (Giannakoudakis et al., 2018, Rafatullah et al., 2010, Sulyman., 2016).

Se basant sur cette problématique, dans le présent chapitre, nous allons présenter les résultats d'une étude que nous avons effectuée sur l'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant naturel issu d'un sous-produit agricole ; les coquilles des graines de tournesol naturelles (CGTN), à éliminer le CM en solution aqueuse. En fait, cette étude est composée de deux parties.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

La première, concerne la description de la procédure de préparation du matériau et sa caractérisation, et du protocole expérimental d'adsorption du CM sur l'adsorbant préparé. Suivie par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption comme le temps de la mise en équilibre, la concentration initiale du CM, la masse de l'adsorbant (CGTN), le pH et la température de la solution. Afin de déterminer la cinétique et le mécanisme d'adsorption, les données expérimentales obtenues ont été analysées avec des modèles de pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO) et diffusion intra-particulaire. En outre, ces données ont été exploitées pour l'étude des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour comprendre l'interaction soluté-adsorbant. Une étude thermodynamique a été abordée afin de déterminer la faisabilité du processus et le calcul des paramètres thermodynamiques à l'interface adsorbât/adsorbant. Enfin, l'efficacité des CGTN pour l'élimination du CM a été comparée à d'autres travaux rapportés dans la littérature.

Dans la seconde, un plan expérimental Box-Behnken a été établi afin de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du CM sur les CGTN. En effet, trois paramètres (la concentration initiale du CM, la masse des CGTN et le pH de la solution) ont été sélectionnés comme les plus influents sur le processus d'adsorption du CM selon les résultats de la première partie. Les effets d'interaction, les coefficients de régression et l'analyse des variances ont été étudiés afin de déterminer la signification du modèle. Les surfaces de réponses ont été tracées en 3D pour mieux éclaircir les différents effets sur le rendement d'adsorption du CM par les CGTN. Les conditions optimales de fonctionnement ont été évaluées. Enfin, pour valider le modèle postulé, des tests expérimentaux ont été effectués en utilisant les conditions opératoires optimales.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

III.2. Préparation et caractérisation du matériau adsorbant

III.2.1. Préparation et collection des coquilles des graines de tournesol

Les coquilles des graines de tournesol (CGT) sont achetées dans un magasin local (Bejaia, Algérie). Elles sont lavées plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée chaude puis froide pour éliminer les poussières et les impuretés jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire. Ensuite, elles sont séchées à l'étuve à 60°C pendant 24h, et enfin broyées et tamisées à un diamètre $\leq 0,3$ mm. Le matériau ainsi obtenu a été nommé CGTN.

III.2.2. Caractérisation

III.2.2. a) Surface spécifique et autres caractéristiques physicochimiques

Les différentes caractéristiques texturales déterminées par l'analyse BET, la méthode de déplacement des liquides ainsi que la mesure du pH_{PCZ} sont rassemblés dans le tableau III.1.

Comme indiqué dans ce dernier, la surface spécifique des CGTN est de 6,106 m²/g, avec un volume total des pores de 9,689 cm³/g et un diamètre moyen des pores de 3,17330 Å. Cela montre que les CGTN ont de bonnes caractéristiques de surface comme adsorbant naturel, sans aucun traitement.

De plus, les CGTN ont montré une porosité très élevée (82,92%), ce qui est en accord avec la valeur du volume total des pores. D'autre part, la densité réelle et apparente, ainsi que le point de charge zéro ont été déterminés.

Tableau III.1 : Caractéristiques physicochimiques des CGTN.

Paramètre	Valeur
Surface spécifique (m ² /g)	6,106
Rayon moyen des pores (Å)	3,17330
Volume total des pores (cm ³ /g)	9,689
Densité apparente (g/cm ³)	0,374
Densité réelle (g/cm ³)	2,189
Volume poreux (cm ³ /g)	2,217
Porosité (%)	82,92
pH_{PCZ}	7,14

III.2.2. b) Microscopie Électronique à Balayage(MEB)

La morphologie des CGTN examinée par la microscopie électronique à balayage est illustrée sur la figure III.1. L'image montre clairement que les CGTN ont une surface irrégulière et poreuse et que les pores forment une sorte de nid d'abeille. Cela est tout à fait en accord avec les résultats précédents. En outre, cette structure permet aux molécules du CM de pénétrer dans les pores et de se fixer aux sites facilement. De plus, la capacité des CGTN à adsorber le CM a été confirmée visuellement par la coloration de l'adsorbant après le test d'adsorption.

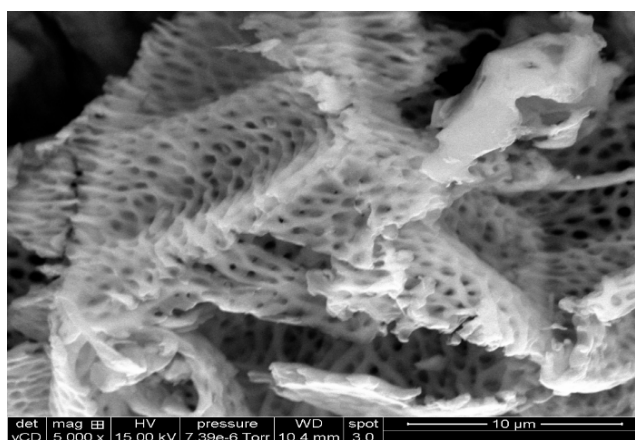


Figure III.1 : image des CGTN (10 μm).

III.2.2. c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La connaissance des groupes fonctionnels de surface présents dans les adsorbants est très importante pour expliquer les caractéristiques d'adsorption de l'adsorbant et l'interaction adsorbat-adsorbant. A cet effet, une analyse infrarouge a été réalisée pour l'adsorbant CGTN avant et après l'adsorption du CM. Les spectres IRTF de ces deux derniers sont présentés sur la figure III.2.

Il ressort clairement des spectres IRTF des CGTN, réalisés avant et après adsorption du CM, que les bandes d'absorption reflètent la nature complexe du matériau examiné. En outre, une large bande d'absorption apparaît à environ $3331,5 \text{ cm}^{-1}$ indiquant l'existence de groupes hydroxyles. Deux bandes sont observées à environ 2912 cm^{-1} sur les deux spectres, elles sont attribuées à la vibration d'étirement de la liaison C–H. Une large bande à 1732 cm^{-1} peut être attribuée au groupe carbonyle (C = O) (Han, et al., 2020, Mira Boutalebi et al., 2017). De plus, des bandes qui peuvent être associées à la vibration d'étirement des cycles

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

aromatiques apparaissent à 1591 et 1505 cm^{-1} . Les bandes faibles autour de 1419 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} et 1316 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de la liaison -CN (Krishni et al., 2014, Moussavi et Khosravi., 2011) et celle à près de 1234 cm^{-1} est due à la vibration de flexion des groupes carboxyliques tandis que la déformation liée à la liaison C-O est observée à 1040 cm^{-1} (épaulement) (Colak et al., 2009).

Une bande forte à 1029 cm^{-1} et des faibles bandes qui interviennent dans la plage 450-650 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de la liaison S-O (Krishni et al., 2014).

Toutes ces bandes indiquent une présence massive de groupes oxygénés à la surface des CGTN. Cependant, en comparant les deux spectres, il est bien clair que le spectre des CGTN après adsorption du CM montre une légère différence, à savoir, un léger décalage de tous les bandes ainsi que l'augmentation de l'intensité des bandes autour de 1594, 1316 et 983 cm^{-1} . Ces changements sont attribués à la charge de la surface des CGTN avec les molécules du CM (Suteu et al., 2011).

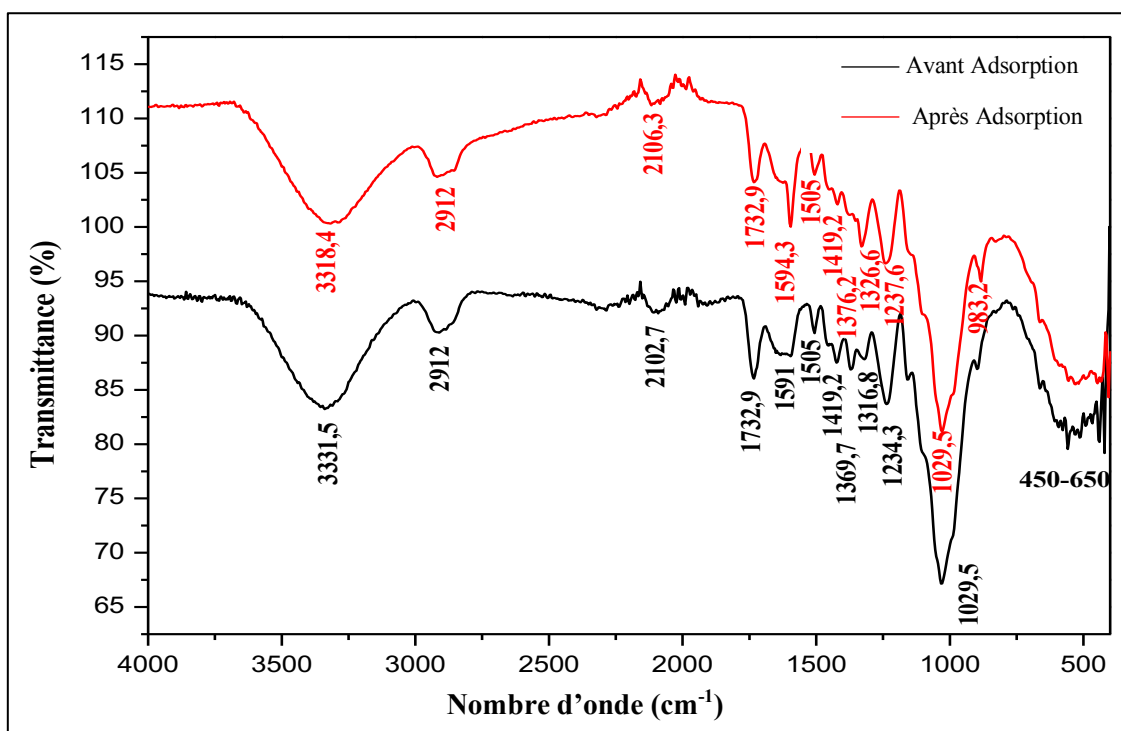


Figure III.2 : Spectres infrarouges des CGTN avant et après adsorption du CM.

III.3. Expérience d'adsorption

L'étude d'adsorption du CM a été réalisée en introduisant une masse précisément pesée de l'adsorbant CGTN dans un Erlenmeyer contenant 250 mL d'une solution de CM à une concentration désirée C_i (mg/L) pendant un temps de contact de 0-120 min et à une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Des prélèvements réguliers ont été effectués à différent intervalle de temps, et la solution ainsi prélevée a été séparée de l'adsorbant à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich à 6000 tr/min pendant 3 minutes. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

Cette étude est scindée en deux parties. La première consiste en une étude des équilibres d'adsorption tenant compte de l'influence des différents paramètres opératoires. Les expériences d'adsorption ont été effectuées en faisant varier la concentration initiale du CM (20 -150 mg/L), la masse des CGTN (1 - 3 g/L), le pH (2-12) et la température (25 - 40 °C) de la solution.

En outre, toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées en variant un seul paramètre gardant les autres constants. L'étude de l'influence de pH a été effectuée en ajustant le pH des solutions par l'ajout de quelques gouttes des solutions de HCl 0,1 M (pour des pH acides) ou de NaOH 0,1 M (pour des pH basiques). Les équations des courbes d'étalonnages ainsi que les longueurs d'onde maximales de chaque pH sont données dans l'annexe I.

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée et toutes les expériences ont été dupliquées. Les valeurs moyennes sont prises pour représenter les résultats.

Tandis que dans la seconde, à l'aide de la technique des plans d'expériences, le procédé d'adsorption du CM sur les CGTN a été modélisé. En effet, suivant un plan Box – Behnken, les paramètres les plus influents sur le rendement d'élimination du CM ont été optimisés en s'appuyant sur la méthodologie des surfaces de réponses (RSM).

III.4. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption

III.4.1. Étude de l'effet du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale du CM

Le temps de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale de l'adsorbat ont un effet significatif sur son élimination des solutions aqueuses. Dans cette partie de travail, la concentration initiale du CM a été variée de 20 à 150 mg/L et le temps de contact a été étudié de 0 à 120 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants. L'effet de la variation de la concentration initiale du CM et du temps de contact sur la quantité et le rendement d'adsorption ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur la figure III.3.

Ces dernières montrent que la quantité et le rendement d'adsorption du CM augmentent rapidement avec le temps de contact quel que soit la concentration initiale pendant les 30 premières minutes, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le temps d'équilibre est d'environ 90 minutes, le rendement et la quantité d'adsorption à l'équilibre sont de 90,07 % et 8,96 mg/g respectivement pour une concentration initiale de 20 mg/L. Cette observation peut être attribuée à la disponibilité de la surface non couverte ainsi qu'au nombre élevé de sites actifs libres à la surface initiale de l'adsorbant.

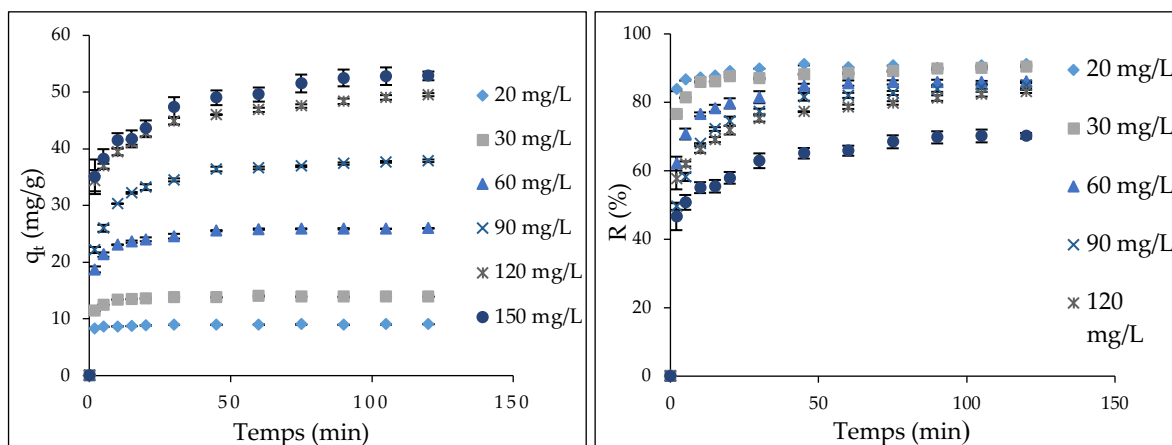
Nous pouvons également voir, que lorsqu'on la concentration initiale du CM de 20 à 150 mg/L, la quantité du CM adsorbée à l'état d'équilibre passe de 8,96 mg/g à 52,50 mg/g (figure III.3 (a)). Ceci est dû à une utilisation plus importante des sites actifs de l'adsorbant, à l'effet concurrent d'un plus grand nombre de molécules d'adsorbat pour les sites de liaison de l'adsorbant et à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration lorsque la concentration initiale du CM a augmenté (Alver et al., 2020). Cependant, lorsque la concentration initiale du CM passe de 20 à 150 mg/l le rendement d'adsorption diminue de 90,07 à 69,77 % (figure III.3 (b)). Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'à une concentration initiale du CM plus faible, le rapport entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat total est élevé, et par conséquent, toutes les molécules d'adsorbat peuvent interagir avec l'adsorbant et être éliminées de la solution (Daly youcef et al., 2019).

Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature concernant l'élimination du CM par divers adsorbants. On cite ; un biochar à base de mauvaises herbes

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

(Güzel et al., 2017), un charbon actif préparé à partir de bâtons de *Ficus carica* (Pathania et al., 2017) et des feuilles de bambou aquatiques (Zhu et al., 2016).

L'étude de ces deux paramètres nous a permis de fixer une concentration initiale optimale de 60 mg/L du CM et un temps d'équilibre optimal de 90 min pour les expériences d'adsorption suivies dans cette partie d'étude.



(a)

(b)

Figure III.3 : Représentation de l'évolution de, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM en termes de temps de contact et de concentration initiale de CM, (Conditions : masse des CGTN : 2 g/L, pH : 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

III.4.2. Étude de l'effet de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant dans un processus d'adsorption, en terme économique, est un paramètre très important pour les applications de traitement des eaux usées. Une optimisation de la masse pour le système ci-dessus a donc été effectuée en variant la masse des CGTN de 1 à 3 g/L, les autres paramètres ont été maintenus fixes. Les résultats de la dépendance de la quantité et du rendement d'adsorption du CM sur les CGTN sont illustrés à la figure III.4 (a) et (b), respectivement.

On a observé que la quantité et le rendement d'adsorption du CM augmentent rapidement avec l'augmentation du temps de contact, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 90 min, comme le montre la Figure III.4 (a) et (b) respectivement. Nous avons également observé que l'augmentation de la masse des CGTN de 1g/L à 3g/L a entraîné une diminution de la quantité d'adsorption de 39,72 mg/g à 17,59 mg/g, respectivement, tandis que le

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

rendement d'adsorption de ce dernier a augmenté de 66,39 % à 89,46 % pour la même gamme de masse des CGTN. De plus, nous avons observé une légère augmentation du rendement d'adsorption du CM de 89,04 % à 89,46 % lors de l'augmentation de la masse des CGTN de 2,5 g/L à 3 g/L.

En outre, la diminution de la quantité d'adsorption avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant peut être due à la scission du flux ou au gradient de concentration entre la concentration de soluté dans la solution et la concentration de soluté à la surface de l'adsorbant. Avec une masse d'adsorbant plus faible, les molécules du CM adsorbées sont plus facilement accessibles, d'où une élimination par unité de masse d'adsorbant du CM plus élevée (Oguntimein., 2016). Cependant, l'augmentation du rendement d'adsorption du CM avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pourrait être attribuée à l'augmentation des surfaces d'adsorption et donc un plus grand nombre de sites actifs et de groupes fonctionnels disponibles qui sont favorables à l'amélioration du rendement d'adsorption du CM en raison de l'augmentation de la masse d'adsorbant (Pouretedal et al., 2014).

Un comportement similaire a été signalé pour l'adsorption du CM par diverses biomasses et par du charbon bio et du charbon actif à base de biomasse telle que le charbon des bâtons de *Ficus carica* (Pathania et al., 2017), des feuilles de bambou aquatiques (Zhu et al., 2016). De même pour l'adsorption du CM sur un bio-composite magnétique d'alginate / balle de riz (Alver et al., 2020).

Les résultats de cette étude nous a permis de déterminer la masse optimale des CGTN ; elle est 2,5 g/L.

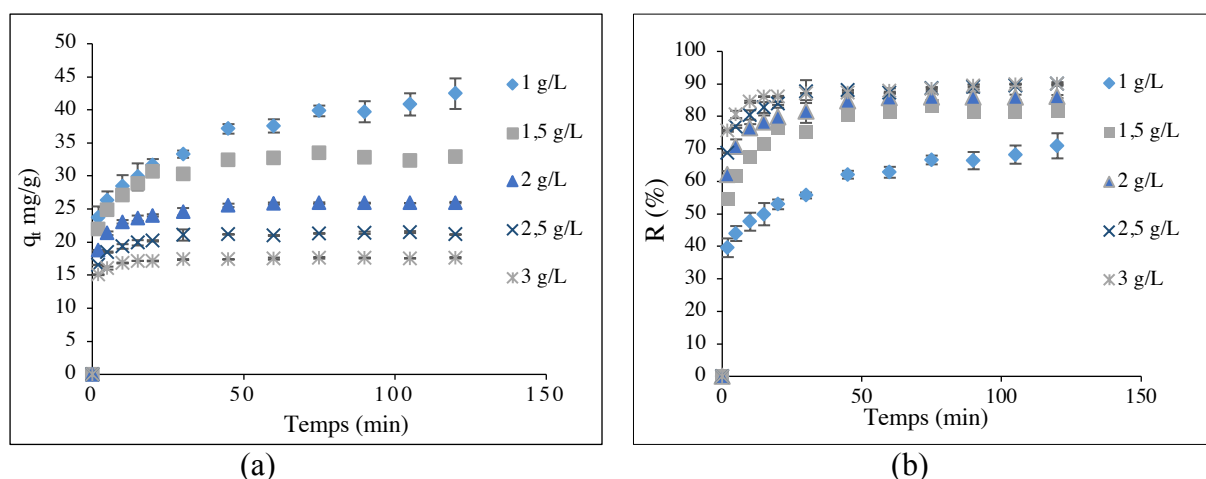


Figure III.4 : Représentation de l'effet de la masse des CGTN sur, (a) la quantité adsorbée, (b) le rendement d'adsorption du CM, (Conditions : concentration initiale du CM de 60 mg/L, pH : 6, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

III .4.3. Étude de l'effet de pH de la solution

Le pH initial du milieu d'adsorption est l'un des paramètres les plus influents dans le processus d'adsorption, il affecte à la fois les charges de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat. Dans la présente étude de recherche, les expériences d'adsorption ont été réalisées dans la plage de pH initial de la solution de 2 à 12 (figure III.5). D'une part, les résultats nous montrent une augmentation de la quantité et du rendement d'adsorption du CM avec l'augmentation du temps de contact, puis ralentissaient jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 90 min. D'autre part, ces résultats nous montrent qu'une variation du pH de la solution de 2 à 4 a causé une augmentation significative de la quantité du CM adsorbée de 4,42 mg/g à 21,26 mg/g (figure III.5 (a)) ainsi que le rendement d'adsorption de 18,52 % à 88,31% (figure III.5 (b)), respectivement. Par la suite, la quantité et le rendement d'adsorption du CM sont suivis par une légère augmentation jusqu'à un pH de 12.

En outre, ces résultats peuvent être dus à la déprotonation des groupes fonctionnels de surface des CGTN. On rappelle que le pH_{PCZ} des CGTN est de 7,14. La surface des CGTN est donc chargée positivement à un pH inférieur au pH_{PCZ} et négativement à un pH supérieur au pH_{PCZ} . Ainsi, l'adsorption de la molécule CM (substance cationique) est favorable en milieu basique (Jawad et Abdulhameed., 2020). En revanche, à des valeurs de pH faibles, en raison de la présence d'un excès d'ions H^+ en solution, la surface des CGTN serait protonée par des ions

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

H^+ , et par conséquent, la charge globale de l'adsorbant serait positive. D'autre part, la molécule CM, qui est de nature cationique, d'où l'attraction électrostatique du polluant cationique est moindre et une adsorption relativement faible a été observée. À mesure que le pH augmente, la concentration des ions H^+ diminue et davantage de molécules CM occupent les sites de liaison de l'adsorbant par attraction électrostatique jusqu'à saturation. Dahlan et al., 2017 et Uddin et al., 2017 ont signalé un même comportement dans l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du CM par un charbon actif et des feuilles de mangue, respectivement.

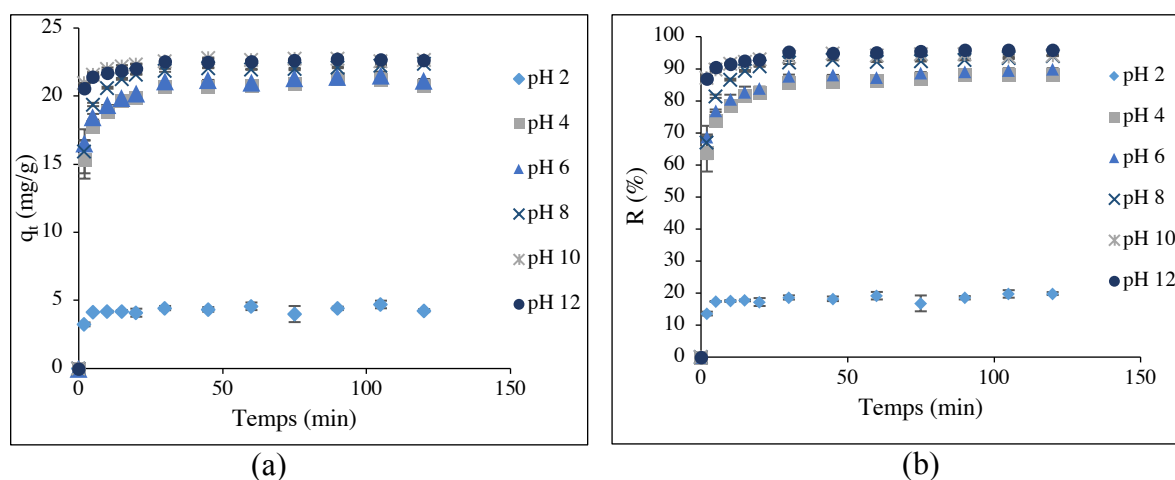


Figure III.5 : Représentation de l'effet de pH de la solution sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM par les CGTN, (conditions : concentration initiale de CM 60 mg/L, masse des CGTN : 2,5 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

III.4.4. Étude de l'effet de la température de la solution

L'un des paramètres les plus importants affectant la capacité d'adsorption est la température de la solution. Dans le but de déterminer l'effet de la température sur l'adsorption du CM par les CGTN, une étude a été réalisée dans l'intervalle de 25-40 °C, sachant que les eaux usées des effluents industriels sont généralement rejetées à des températures peu élevées (25°C à 45°C) (Ghaly et al., 2014). Les autres paramètres du procédé étant maintenus constants. Ces résultats ont révélé une légère augmentation de la quantité du CM adsorbée, de 21,41 mg/g à 25°C jusqu'à 22,08 mg/g à 40°C (figure III.6 (a)) et du rendement d'adsorption du MC, de 89,04 % à 25 °C à 91,97 % à 40 °C (figure III.6 (b)) avec l'augmentation de la température. Ce comportement était évident, car à mesure que la température augmente, la viscosité de la solution diminue, ce qui est favorable pour les étapes d'adsorption suivantes : transfert externe et diffusion de l'adsorbant à l'intérieur du solide adsorbant. Cette augmentation

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

peut être due à: une mobilité accrue des molécules du CM qui lui permette de pénétrer dans les pores des CGTN. Cette petite variation suggère qu'il s'agit plutôt d'une physisorption et indique que l'adsorption est endothermique. Les résultats ainsi déterminés sont similaires à d'autres reportés dans la littérature (Chaudhry et al., 2016, Daly youcef et al., 2019).

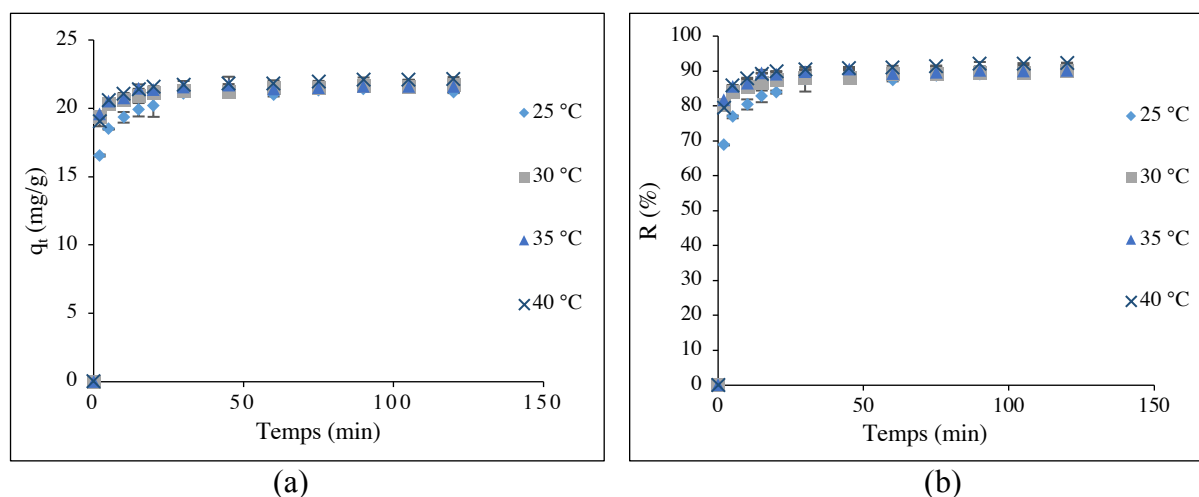


Figure III.6 : Représentation de l'effet de la température sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du CM par les CGTN, (conditions : concentration initiale de CM : 60 mg/L, masse des CGTN : 2,5 g/L, pH : 6, vitesse d'agitation 300 tr/min à 25°C).

III.5. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application des modèles classiques

Afin de comprendre le mécanisme et le comportement transitoire du processus d'adsorption du polluant (CM) par l'adsorbant (CGTN), la cinétique d'adsorption doit être étudiée sous divers paramètres du processus physicochimique. Dans la présente partie, la cinétique d'adsorption a été étudiée sur deux paramètres ; le temps de contact CGTN-CM et la concentration initiale du CM. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire ont été établis suivant les données expérimentales pour déterminer leur adéquation (cf: partie II du chapitre1). Le coefficient de corrélation (R^2) et les erreurs relatives moyennes (ARE %) et quadratiques moyennes (RMSE%) ont été calculées pour valider ces modèles. Il faut noter que le calcul de ces erreurs sert à vérifier l'exactitude et l'applicabilité des modèles étudiés par comparaison aux valeurs expérimentales et aux valeurs calculées.

III.5.1. Modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption joue un rôle majeur dans la conception, l'optimisation et les performances du procédé d'adsorption. Toutefois, la nature du procédé dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant et des conditions du système d'adsorption (Islam et al., 2015). L'applicabilité des deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, a été testée en ajustant les données expérimentales obtenus à partir de l'étude de l'effet du temps de contact et de la concentration initiale du CM à l'aide des équations linéaires décrites dans la partie théorique. Les tracés de ces deux modèles linéarisés sont illustrés sur la figure I.2 dans l'annexe I. Les paramètres cinétiques ajustés sont présentés dans le tableau III.2. Il ressort de ces résultats ce qui suit :

- Cinétique pseudo-premier ordre : d'une part, les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée à l'équilibre sont significativement inférieures aux valeurs calculées quel que soit la concentration du CM et les coefficients de corrélation (R^2) sont faibles. D'autre part, les valeurs des erreurs relatives moyenne (ARE%) et quadratique moyenne (RMSE%) sont élevées. Ce modèle n'explique pas les observations expérimentales, donc il est rejeté.
- Cinétique pseudo-second ordre : il ressort des résultats du tableau III.2 que les valeurs calculées de la quantité du CM adsorbée $q_{e(cal)}$ sont proches des valeurs expérimentales $q_{e(exp)}$. Les coefficients de corrélation (R^2) tendent vers 1 et les erreurs relatives moyennes (ARE%) et quadratiques moyennes (RMSE%) sont faibles pour toute la gamme de concentration du CM. Ce qui permet de conclure que le modèle pseudo-second ordre est plus précis et simule bien les observations expérimentales.

A titre de comparaison, Jawad et Abdulhameed., 2020 et Tran et al., 2020 ont obtenus des résultats semblable dans l'étude de l'adsorption du CM par une kaolin et un hydro-char dérivé des déchets de cosse de café, respectivement.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du CM sur les CGTN selon les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

[CM] ₀ (mg/L)	20	30	60	90	120	150
q _e (exp) (mg/g)	9,029	13,927	25,893	37,389	48,51	51,522
Modèle PPO						
q ₁ (mg/g)	0,457	1,528	7,649	12,222	12,958	15,979
k ₁ (1/min)	0,0358	0,0646	0,0744	0,0472	0,0371	0,038
R ²	0,87	0,944	0,969	0,965	0,989	0,972
ARE (%)	97,191	92,531	79,186	78,708	84,380	82,813
RMSE (%)	9,367	13,511	20,05	27,399	38,957	39,355
Modèle PSO						
q ₂ (mg/g)	9,047	12,453	26,247	38,759	44,444	54,054
K ₂ (g/mg min)	0,243	0,016	0,027	0,009	0,003	0,005
R ²	1	0,994	0,999	0,999	0,991	0,999
ARE (%)	1,445	2,809	2,482	3,514	2,731	7,39
RMSE (%)	0,315	4,453	1,123	2,054	3,936	5,708

III.5.2. Modèle de diffusion intraparticulaire et mécanismes d'adsorption

La technique la plus couramment utilisée pour identifier le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption à l'interface solide/liquide s'effectue en ajustant les données expérimentales sur le modèle de diffusion intraparticulaire (Islam et al., 2015, Krichni et al., 2014).

On rappelle que le processus d'adsorption intraparticulaire comprend plusieurs étapes ; la migration des molécules d'adsorbat de la solution en vrac vers la surface de l'adsorbant, la diffusion à travers la couche limite vers la surface de l'adsorbant, l'adsorption sur des sites et suivie de la diffusion intra-particulaire à l'intérieur de l'adsorbant (Konicki et al., 2013).

Le mécanisme d'adsorption et le comportement dynamique de l'adsorption du CM sur les CGTN ont été évalués en adaptant les données expérimentales au modèle de diffusion intraparticulaire. La figure III.7 présente les courbes de diffusion intraparticulaire de la quantité de CM adsorbée (q_t) en fonction des racines carrées du temps de contact (t)^{0,5} pour toute la gamme de concentration initiale du CM. Les résultats montrent que l'élimination du CM par les CGTN était rapide au début de la période de contact, puis devient lente et presque

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

stable pour des temps de contact élevés (figure III.7). Par conséquent, l'adsorption du CM se fait en trois étapes ; la première qui passe par l'origine est attribuée au transfert des molécules de CM dans la solution vers la phase liquide située près de la surface des grains des CGTN, la deuxième est attribuée à la diffusion des molécules du CM à travers le film liquide entourant le grain des CGTN, tandis que la troisième correspond à la diffusion des molécules du CM dans les pores des grains des CGTN. Cette dernière est l'étape limitante. C'est l'étape la plus lente du processus d'adsorption (Krichni et al., 2014, Marrakchia et al., 2017). Cela est confirmé par les valeurs de la constante de diffusion intraparticulaire de la troisième étape qui sont plus élevées par rapport à la constante de diffusion intraparticulaire de la deuxième étape pour toute la gamme de concentration du CM comme on peut le vérifier dans le tableau III.3.

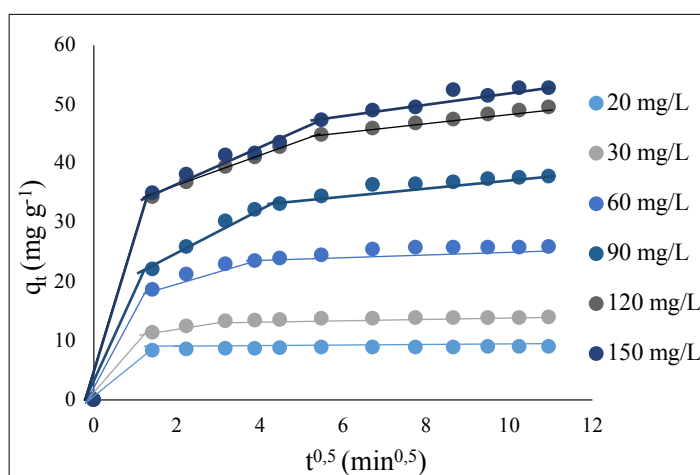


Figure III.7 : Représentation modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du CM par les CGTN à différentes concentrations du CM, T=25°C.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du CM sur les CGTN selon le modèle de diffusion intra-particulaire

[CM] ₀ (mg/L)	20	30	60	90	120	150
q _e (exp) (mg/g)	9,029	13,927	25,893	37,389	48,51	51,522
Model de diffusion intra-particulaire						
K _{d1} (mg/g √min)	0,338	1,137	1,167	2,62	2,26	2,62
C ₁ (mg/g)	7,863	9,858	13,433	20,461	31,975	23,101
R ₁ ²	1	0,993	0,874	0,914	0,972	0,978
K _{d2} (mg/g √min)	0,048	0,071	0,08	0,369	0,848	0,963
C ₂ (mg/g)	8,58	13,273	25,121	33,85	40,324	42,743
R ₂ ²	0,875	0,889	0,741	0,977	0,998	0,806
ARE (%)	0,311	0,754	1,514	1,968	0,323	1,444
RMSE (%)	0,040	0,151	0,540	0,891	0,187	0,923

III.6. Étude des isothermes d'adsorption par application des modèles classiques

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption à une température donnée, notamment, ils permettent d'expliquer la relation spécifique entre la concentration de l'adsorbant et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant à une température constante (Moussavi et Khosravi., 2011). Les données expérimentales déterminées précédemment ont été appliquées aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin afin d'évaluer leur applicabilité au processus d'adsorption du CM par les CGTN. On note que le modèle le mieux ajusté est celui qui est caractérisé par un coefficient de corrélation (R²) élevé ainsi et des erreurs relatives moyennes (ARE %) et quadratique moyenne (RMSE %) faibles. Le tracé des isothermes a été réalisée conformément à la théorie déjà décrite (cf partie II du chapitre 1). Les constantes des isothermes, leurs coefficients de corrélations (R²) et leurs erreurs relatives moyenne (ARE %) et quadratique moyenne (RMSE %) sont rassemblées dans le tableau III.4. Les tracés de ces modèles sont illustrés sur la figure I.3 dans l'annexe I.

Les résultats de ces deux derniers nous ont permis de déduire ce qui suit :

- Isotherme de Langmuir : la capacité d'adsorption maximale (q_m) et la constante de Langmuir K_L sont 63,29 mg/g et 0,275 L/mg respectivement. Les valeurs du facteur de séparation (R_L), pour diverses concentrations initiales du CM, varient entre 0,071 et

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

0,652. Ces valeurs de R_L comprises entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) indiquent que l'adsorption est favorable (Gao et al., 2013, Zhu et al., 2016).

- Isotherme de Freundlich : le paramètre d'intensité, défini en fonction de la force d'adsorption, $n_F > 1$ indique que l'adsorption du CM sur les CGTN est de type physique, dans toute la gamme de concentration étudiée (Gao et al., 2013, Pathania et al., 2017)
- Isotherme de Temkin : la constant b de ce modèle est liée à la variation de l'énergie d'adsorption, qui indique si la réaction d'adsorption est endothermique ($b < 1 \text{ J/mol}$) ou exothermique ($b > 1 \text{ J/mol}$) (Foo et Hameed., 2010). Dans cette étude la valeur de $b = 13,508 \text{ J/mol}$ indique un caractère exothermique de l'adsorption du CM sur les CGTN. Ceci peut être lié à la faible diminution de la capacité d'adsorption observée entre 30 et 35°C.

Par ailleurs, les valeurs des trois autres paramètres, le coefficient de corrélation R^2 , l'erreur relative moyenne (ARE %) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE %) pour ces trois modèles sont rassemblés dans le tableau III.4. Ces résultats montrent que le modèle Temkin est celui qui simule le mieux le processus d'adsorption du CM sur les CGTN. En effet, le coefficient de corrélation tend vers 1 ($R^2 > 0,970$), les erreurs relative (ARE = 9,804%) et quadratique moyenne (RMSE = 3,408%) sont faibles. Miraboutalebi et al., 2017 ont obtenus un profile identique dans l'étude de l'adsorption du CM via la poudre de soie de maïs.

Tableau III.4 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption.

Isotherme	Paramètre	Valeur	R^2	ARE (%)	RMSE (%)
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	63,29	0,986	57,611	14,689
	$K_L(\text{L/mg})$	0,275			
	R_L	0,071 – 0,652			
Freundlich	$K_F(\text{mg/g}) (\text{L/g})^n$	8,005	0,945	14,365	6,440
	n_F	1,872			
Temkin	$K_T(\text{L/g})$	1,093	0,970	9,804	3,408
	$b (\text{J/mol})$	13,508			

III.7. Étude thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption (Colak et al., 2009). Afin de comprendre l'effet de la température sur le processus d'adsorption du CM sur les CGTN, les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre de Gibbs ΔG° (KJ/mol), le changement d'enthalpie standard ΔH (KJ/mol) et le changement d'entropie standard ΔS (J/mol K) sont calculés à partir des formules détaillées dans la partie II du chapitre I. Le tracé de la variation du logarithme de la constante d'équilibre thermodynamique en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la figure I.4 dans l'annexe I. Les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau III.5.

La variation de l'énergie de Gibbs (ΔG°) nous informe sur la spontanéité du processus d'adsorption. En effet, quelle que soit la température fixée, la valeur de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est négative ; elle passe de -2,967 KJ/mol à -3,953 KJ/mol quand la température de la solution varie de 25 °C à 40 °C. Ceci indique que le processus d'adsorption du CM sur les CGTN est spontané et favorable.

Des observations semblables ont été signalées par Gao et al., 2013 et Han et al., 2020 dans leur étude sur l'adsorption de CM sur des charbons actifs produits à partir des coquilles des graines de thé (*Camellia sinensis* L.) et des résidus d'eucalyptus.

Le changement d'enthalpie (ΔH°) a été calculé ; elle est égale à 58,461 kJ/mol, cela indique une adsorption physique contrôlée par les forces d'interactions de Van Der Waals. D'autre part, sa valeur positive indique que le processus d'adsorption est de nature endothermique. Un processus endothermique d'adsorption du CM sur d'autres adsorbants a également été rapporté par d'autres auteurs. À titre d'exemple, on cite le travail de Marrakchi et al. qui ont utilisé un charbon actif à base de chitosane (Marrakchi et al., 2017) et celui de Zhu et al. qui ont étudié l'adsorption du CM sur des feuilles de bambou (Zhu et al., 2016). Par contre, Mouni et al. ont utilisé du kaolin (Mouni et al., 2018).

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Les valeurs du changement d'entropie (ΔS°) ont été trouvées presque constantes et faibles pour toute la gamme de températures étudiées (0,206 - 0,199 KJ/mol K). Cela indique une augmentation du caractère aléatoire des interactions dans la couche de diffusion pendant le processus d'adsorption (Alver et al., 2020). Des observations similaires ont été rapportées par (Shakoor et Nasar., 2016) dans leur étude sur l'adsorption du CM par des écorces d'agrumes.

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du CM sur les CGTN à différentes températures.

T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)	ΔH° (KJ/mol)
298	-2,967	-0,206	58,461
303	-3,245	-0,204	
308	-3,314	-0,201	
313	-3,953	-0,199	

III.8. Modélisation et optimisation de l'adsorption du CM sur les CGTN par un plan expérimental Box-Behnken.

III.8.1. Choix des facteurs

Afin de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du CM sur les CGTN, nous avons sélectionné les facteurs les plus influents sur l'efficacité d'adsorption. Les variables indépendantes sélectionnées pour cette étude sont : la concentration initiale du CM en solution aqueuse (X_1), la masse des CGTN (X_2) et le pH de la solution (X_3).

Le temps de contact adsorbat-adsorbant "CM-CGTN" est fixé à 90 min ; c'est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les variables indépendantes sont étudiées à trois niveaux différents, bas (-1), centre (0) et haut (+1), comme indiqué dans le tableau III.6.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Tableau III.6 : Variables indépendantes et leurs niveaux (domaine d'étude).

Symboles	Variables	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
X ₁	Concentration initiale du CM	20	55	90
X ₂	Masse des CGTN	1	2	3
X ₃	pH	4	7	10

III.8.2. Choix du plan expérimental

Dans la présente étude, un plan factoriel Box-Behnken à trois niveaux et à trois facteurs, à 15 expériences, a été choisi pour optimiser l'adsorption du CM sur les CGTN à l'aide du logiciel Minitab (Version 17). Le plan d'expérience de Box-Behnken (BB) est un plan factoriel à trois niveaux incomplets, construit sur des plans de second ordre rotatables ou presque rotatables. En outre, ce dernier a l'avantage d'éviter les expériences dans des conditions extrêmes et de ne pas impliquer de combinaisons pour lesquelles tous les facteurs sont simultanément à leurs points, le plus élevé ou le plus bas (Danish et al., 2017).

III.8.3. Élaboration du modèle

La réponse prédite R peut être obtenue à partir de l'équation du modèle quadratique non linéaire comme suit :

$$R = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_1^2X_1^2 + a_2^2X_2^2 + a_3^2X_3^2 + a_1a_2X_1X_2 + a_1a_3X_1X_3 + a_2a_3X_2X_3 \quad (\text{III.1})$$

Où : Y est la réponse calculée, a_0 est l'ordonnée à l'origine, a_1 , a_2 , a_3 sont des coefficients linéaires, a_1a_1 , a_2a_2 , a_3a_3 sont des coefficients quadratiques et a_1a_2 , a_1a_3 , a_2a_3 sont des coefficients interactifs.

La réponse à modéliser dans cette étude est le rendement d'adsorption (R(%)) du CM par les CGTN. Cette dernière a été calculée à partir de l'équation (III.1) comme indiqué ci-dessus. La matrice des expériences rassemble les essais donnés dans l'ordre et les réponses obtenues (tableau III.7).

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Tableau III.7 : Matrice des expériences avec les facteurs codés, non codés et la réponse

N ₀	X ₁	X ₂	X ₃	C _i (mg/L)	m (g/L)	pH	R (%)
1	-1	-1	0	20	1	7	88,5539
2	1	-1	0	90	1	7	75,1651
3	-1	1	0	20	3	7	96,5097
4	1	1	0	90	3	7	93,3073
5	-1	0	-1	20	2	4	77,9135
6	1	0	-1	90	2	4	77,3905
7	-1	0	1	20	2	10	96,6233
8	1	0	1	90	2	10	92,3212
9	0	-1	-1	55	1	4	59,7206
10	0	1	-1	55	3	4	89,1495
11	0	-1	1	55	1	10	85,9411
12	0	1	1	55	3	10	96,7700
13	0	0	0	55	2	7	91,1453
14	0	0	0	55	2	7	92,5922
15	0	0	0	55	2	7	93,4458

III.8.4. Plan d'expérience et analyse statistique

III.8.4. a) Estimation des Coefficients par régression pour la réponse R%

Les résultats de la matrice précédente ont été exécutés à l'aide du logiciel Minitab (Version 17). Les effets d'interaction, les coefficients de régression, les erreurs standards, le nombre de Student (T-student) et la p-value sont regroupés dans le tableau suivant.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Tableau III.8 : Estimation des coefficients par régression pour la réponse R%.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	p-Value	VIF
Constant	/	92.39	1,73	53,30	0,000	/
C _i	-5 ,35	-2,68	1,06	-2,52	0,053	1,00
M	16,59	8,29	1,06	7,81	0,001	1,00
pH	16,87	8,44	1,06	7,95	0,001	1,00
C _i *C _i	-0,84	-0,42	1,56	-0,27	0,798	1,01
m*m	-7,18	-3,59	1,56	-2,30	0,070	1,01
pH*pH	-11,82	-5,91	1,56	-3,78	0,013	1,01
C _i *m	5,09	2,55	1,50	1,70	0,151	1,00
C _i *pH	-1,89	-0,94	1,50	-0,63	0,557	1,00
m*pH	-9,30	-4,65	1,50	-3,10	0,027	1,00

Avec : R-sq =97,00%, R-sq(adj)= 91,61%

Afin de vérifier l'adéquation du modèle, le coefficient de détermination (R²) a été utilisé. Une valeur R² proche de 1 implique une meilleure corrélation entre les réponses expérimentales et prédites. Ainsi, plus R² est proche de 1, plus le modèle est considéré comme adéquat. Dans ce modèle, la valeur du coefficient de corrélation (R²) de 0,97 est en accord raisonnable avec la valeur du coefficient de détermination ajusté (R²Adj) de 0,9161 en terme de signification du modèle. En conséquence, ces valeurs indiquent une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle statistique (Elmoubarki et al., 2017, Gulen et al., 2020, Tripathi et al., 2009).

Le modèle quadratique a priori est écrit sous la forme suivante :

$$R\% = -4,4 - 0,121 C_i + 29,50m + 15,60pH - 0,67pH^2 - 1,550 m \cdot pH \quad (III.2)$$

Cette dernière décrit les principaux effets, les effets d'interaction et les effets quadratiques des variables indépendantes sélectionnées ; elle montre une influence significative sur les réponses (Segurola et al., 1999).

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

III.8.4. b) Analyse des Variances (ANOVA)

Les résultats ont été évalués en utilisant l'analyse des variances (ANOVA) présentée dans le tableau III.9. L'ANOVA permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat ou non.

Tableau III.9 : L'analyse des variances du modèle

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Model	9	1458,65	162,072	17,98	0,003
Linear	3	1176,94	392,312	43,52	0,001
C_i	1	57,33	57,332	6,36	0,053
M	1	550,38	550,385	61,05	0,001
pH	1	569,22	569,219	63,14	0,001
Square	3	165,71	55,238	6,13	0,040
C_i·C_i	1	0,66	0,657	0,07	0,798
m·m	1	47,55	47,550	5,27	0,070
pH·pH	1	128,99	128,986	14,31	0,013
2-Way Interaction	3	116,00	38,667	4,29	0,075
C_i·m	1	25,94	25,940	2,88	0,151
C_i·pH	1	3,57	3,571	0,40	0,557
m·pH	1	86,49	86,490	9,59	0,027
Error	5	45,08	9,015		
Lack-of-Fit	3	42,37	14,124	10,44	0,089
Pure Error	2	2,70	1,352		
Total	14	1503,73			

Les résultats de l'analyse des variances du modèle postulé permettent de conclure ce qui suit :

- A un degré de confiance de 95 %, les termes du modèle ayant une p-value inférieure à 0,05 sont significatifs, tandis que les termes ayant une p-value supérieur à 0,05 n'auront aucune influence sur la réponse (R%) (Danish et al., 2017). La p-value des effets linéaires (effets principaux) inférieures à 0,05 indiquent que les effets sont significatifs.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

- De même, un modèle peut expliquer les observations expérimentales si sa p-value est inférieure à 0,05 (ou son nombre de Fisher calculé est élevé) pour un degré de confiance de 95%. La p-valeur du modèle quadratique d'écrit bien le rendement d'adsorption (R%) du CM sur l'adsorbant (CGTN). Il est significatif et adéquat comme le prouve sa p-Value = 0,003. Les termes ayant une p-value supérieur à 0,05 n'affectent pas le rendement (R %).
- Pour les effets d'interactions, on note que seul l'effet (m-pH) est significatif ; sa p-value = 0,027.

Sur la base de l'analyse des résultats statistiques, on peut conclure que le modèle quadratique est adéquat et approprié pour décrire la relation entre les paramètres expérimentaux et le rendement d'adsorption.

III.8.5. Étude des effets principaux et d'interaction

III.8.5. a) Effets principaux

L'influence de chaque facteur principal tel que la concentration initiale du CM, la masse des CGTN et le pH de la solution sur la variation de la réponse (R%) sont illustrés à la figure III.8.

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale du CM est suivie par une légère diminution du rendement d'adsorption (figure III.8 (a)). Cela nous mène à constater que la concentration initiale du CM a une faible influence sur la variation de la réponse (R%). Ce résultat confirme les résultats de l'analyse des variances qui a montré que l'effet de la concentration initiale du CM sur le rendement est faible (p-value=0,053). Cependant, les tracés (b) et (c) de la figure III.8 montrent que la masse des CGTN et le pH de la solution ont une influence importante avec un apport positif sur le rendement de l'adsorption du CM/CGTN.

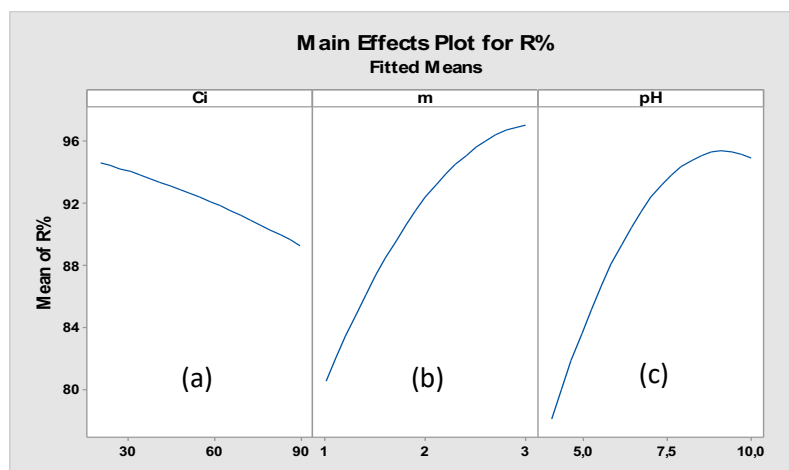


Figure III.8 : Représentation des effets principaux sur la variation de la réponse (R%).

III.8.5. b) Effets d'interaction

L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée entre deux paramètres en question. Certaines interactions ont un effet positif, d'autres un effet négatif sur la variation de la réponse, comme ils peuvent avoir un effet nul. Les effets, concentration initiale du CM et masse des CGTN ($Ci*m$), Concentration initiale du CM et pH de la solution ($Ci*pH$), masse des CGTN et pH de la solution ($m*pH$) ont été étudiés. Leurs tracés sont regroupés dans la figure IV.9. On constate l'effet des interactions concentration-masse (figure III.9 (a)) et concentration-pH (figure III.9 (b)) ne sont pas importants. En effet, ils ne sont pas significatifs et n'ont pas d'influence sur la réponse. Par contre, l'interaction masse-pH (figure III.9 (c)) est significative et a un effet important sur de la réponse.

Il est à noter que ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse des variances.

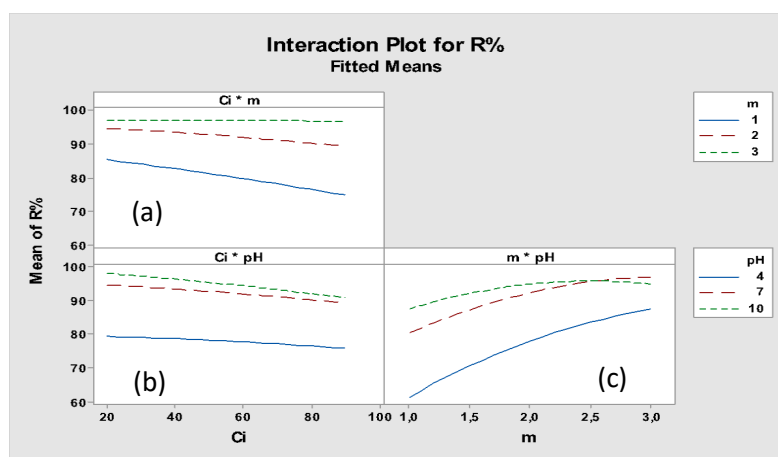


Figure III.9 : Représentation des effets d'interaction sur la variation de la réponse (R%).

III.8.6. Surface de réponse et optimisation

L'équation du modèle nous a permis de tracer les surfaces de réponse en 3D afin d'éclaircir l'effet des différents paramètres tels que les effets principaux et les effets d'interaction de deux facteurs sur le rendement d'adsorption du CM par les CGTN (Gulen et al., 2020). Les résultats sont regroupés dans la figure III.10. Cette dernière montre les surfaces de réponse en 3D des effets individuels et d'interaction des paramètres qui influencent le processus d'adsorption des CM sur les CGTN. Les courbes 3D ont été tracées en faisant varier deux paramètres dans le domaine expérimental, tandis que le troisième paramètre est maintenu constant (au niveau central). Il s'avère qu'un rendement d'adsorption plus élevé peut être atteint à des faibles concentrations du CM et à un pH élevé comme le montre la figure III.10 (b). Cependant, concernant l'effet de la masse des CGTN sur le rendement d'adsorption du CM, selon les résultats de la figure III.10 (a) et (c), nous pouvons conclure qu'un rendement plus élevé peut être obtenu lorsque la masse des CGTN est élevée.

L'optimisation des conditions de fonctionnement a été réalisée grâce à la fonctionnalité "optimiser" ; les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.11. Les valeurs optimales sont :

- concentration initiale du CM : $C_i = 20$ mg /L (figure III.11(a)),
- la masse des CGTN : $m = 2,4$ g/L (figure III.11 (b)),
- et le pH de la solution : $pH = 8,9$ (figure III.11 (c)).

Le rendement d'adsorption est maximal (98,77%) lorsqu'on fixe les paramètres opératoires à leurs valeurs optimales.

Afin de valider le modèle, trois tests expérimentaux ont été réalisés en fixant les paramètres à leurs valeurs optimales. La moyenne du rendement d'adsorption de ces trois tests est de $R = 95,58\%$.

L'ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que le modèle décrit bien les observations expérimentales de l'adsorption du CM sur les CGTN. Donc, il est validé.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

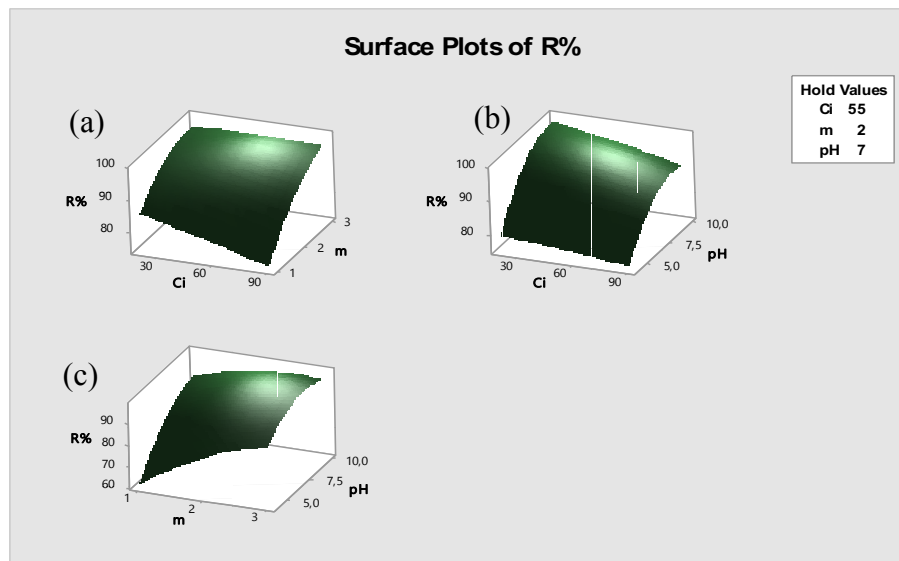


Figure III.10 : Représentation du tracé de la surface de réponse de R%, (a) interaction Ci*m, (b) interaction Ci*pH, interaction m*pH.

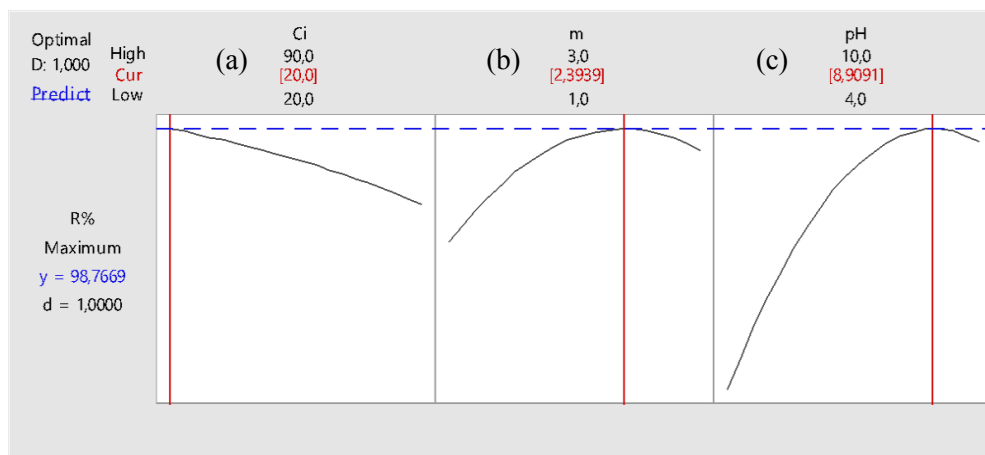


Figure III.11 : Représentation des tracés des conditions optimales pour une efficacité maximale d'adsorption du MC sur les CGTN, (a) : Ci (mg/l) concentration initiale du CM, (b) : m (g/L) masse des CGTN, et (c) : pH de la solution.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption du CM par les CGTN a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales pour l'élimination de cette molécule. En outre, c'est une approche qui vise à valoriser une ressource abondante, disponible et économiquement rentable.

Deux volets ont été abordés. Le premier concerne la préparation et la caractérisation du matériau adsorbant (CGTN), l'étude des équilibres, de la cinétique et des isothermes d'adsorption. L'autre est consacré à la modélisation par un plan Box-Behnken et à l'optimisation par la méthodologie des surfaces de réponses.

La caractérisation de l'adsorbant, par diverses techniques, a montré qu'il présente des caractéristiques intéressantes à savoir une surface spécifique de 6,106 m²/g, un volume poreux total de 9,689 cm³/g, une porosité de 82,92% et sa surface est riche en fonctions oxygénées.

L'adsorption du CM sur les CGTN est rapide, l'équilibre est atteint durant les 90 premières minutes. De plus, elle dépend fortement de la masse des CGTN et de pH de la solution.

Par ailleurs, le modèle cinétique de pseudo-second ordre simule bien le processus d'adsorption du CM/CGTN et que celui-ci est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Entre autres, le modèle de Temkin est le plus proche des observations expérimentales. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est endothermique, spontanée, et de type physique.

En revanche, un modèle mathématique simulant le processus d'adsorption du CM/CGTN a été proposé sur la base d'un plan d'expériences de type Box Behnken :

$$R\% = -4,4 - 0,121 C_i + 29,50m + 15,60pH - 0,67pH^2 - 1,550 m \cdot pH$$

Par la méthodologie de surface de réponse les conditions optimales d'adsorption du CM sur les CGTN ont déterminées : une concentration initiale du CM de 20 mg/L, une masse des CGTN de 2,4 g/L et un pH=8,4 de la solution. Le rendement d'adsorption maximale de 95,58 % peut être atteint.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

En conséquence, l'utilisation des déchets des coquilles des graines de tournesol apportera une valeur économique supplémentaire et contribuera à réduire le coût de l'élimination des déchets solides agricoles et fournir un adsorbant alternatif au charbon actif commercial qui servira au traitement de différents effluents pollués.

III.10. Références

A

Alver, E., Metin, A.U., Brouers, F. (2020). Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*. **154**, 104-113.

B

Bradberry, S. Methaemoglobinaemia (review). (2016). *Medicine (U.K.)*. **44**, 91-92.

Chaudhry, S.A., Ahmed, M., Siddiqui, S.I., Ahmed, S. (2016). Fe(III)-Sn(IV) mixed binary oxide-coated sand preparation and its use for the removal of As(III) and As(V) from water : application of isotherms, kinetic and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. **224**, 431-441.

C

Choulis, N.H. Dermatological drugs, topical agents, and cosmetics. (2012). *Side Effects of Drugs Annual*. **34**, 257-269.

Colak, F., Atar, N., Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. **150**, 122-130.

Congdon, E.E., Wu, J.W., Myeku, N., Figueroa, Y.H., Herman, M., Marinec, P.S., Ge Stwicki, J.E., Dickey, C.A., Yu, W.H., Duff, K.E. (2012). Methylthioninium chloride (methylene blue) induces autophagy and attenuates tauopathy in vitro and in vivo. *Autophagy*. **84**, 609-622.

D

Dahlan, N.A., Ng, S.L., Pushpamalar, J. (2017). Adsorption of methylene blue onto powdered activated carbon immobilized in a carboxymethyl sago pulp hydrogel. *Journal Applied Polymer Science*. **134**, 44271, 1-11.

Dali Youcef, L., Belarouia, L.S., López-Galindo, A. (2019). Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*. **179**, 105145.

Danish, M., Khanday, W.A., Hashim, R. (2017). Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

aqueous solution : BoxBehnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **139**, 280-290.

E

Elmoubarki, R., Taoufik, M., Moufti, A., Tounsadi, H., Mahjoubi, F.Z., Bouabi1, Y., Qourzal, S., Abdennouri, M., Barka, N. (2017). Box-Behnken experimental design for the optimization of methylene blue adsorption onto Aleppo pine cones. *Journal of Materials and Environmental Science*. **8**, 2184-2191.

F

Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. **156**, 2-10.

Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology*. **102**, 9794-9799.

G

Gao, J., Qin, Y., Zhou, T., Cao, D., Xu, P., Hochstetter, D., Wang, Y. (2013). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis*L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. *Journal of Zhejiang University. Science. B*. **14**, 650-658.

Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., M., A. and Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents : A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*. **5**, 182.

Giannakoudakisa, D.A., Bandegharaeib, A.H., Tsafrakidoud, P., Triantafyllidisa, K.S., Kornarosd, M., Anastopoulos, L. (2018). Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review. *Journal of Environmental Management*. **227**, 354-364.

Gulen, B., Demircivi, P. (2020). Adsorption properties of flouroquinolone type antibiotic ciprofloxacin into 2:1 dioctahedral clay structure: Box-Behnken experimental design. *Journal of Molecular Structure*.**1206**, 127657.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

Güzel, F., Saygılı, H., Akkaya Saygılı, G., Koyuncu, F., Yılmaz, C. (2017). Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 144(Supplement C), 260-265.

H

Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J., Liu, Z. (2020). High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology*. **366**, 239-248.

Hashweh, N.N., Bartochowski, Z., Khoury, R., Grossberg, G.T. (2020). An evaluation of hydromethylthionine as a treatment option for Alzheimer's disease. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*.

I

Islam, M.A., Benhouria, A., Asif, M., Hameed, B.H. (2015). Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **52**, 57-64.

J

Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S. (2020). Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*. **18**, 100422.

K

Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z., Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **398**, 152-160.

Krishni, R.R., Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2014). Food cannery effluent, pineapple peel as an effective low-cost biosorbent for removing cationic dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. **52**, 6096-6103.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

M

Marrakchia, F., Ahmed, F., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H. (2017) Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*. **98**, 233-239.

Miraboutalebi, S.M., Nikouzad, S.K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. **6**, 191-202.

Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J.C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madanie, K., Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin : Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*. **153**, 38-45.

Moussavi, G., Khosravi, R. (2011). The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*. **89**, 2182-2189.

O

Oguntimein, G.B. (2016). Textile Dye Removal using Dried Sun Flower Seed Hull a New Low Cost Biosorbent: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies. *Advance Research in Textile Engineering*. **1**, 1, 1008.

P

Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*. **10**, 1445-1451.

Pouretedal, H.R., Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*. **1**, 64-73.

R

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials*. **177**, 70-80.

Chapitre III : Adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles de graines de tournesol naturelles

S

Segurola, J., Allen, N.S., Edge, M., Mahon, M.M. (1999). Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. *Progress in Organic Coatings*. **37**, 23-37.

Shakoor, S. and Nasar, A. (2016). Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **66**, 154-163.

Sulyman, M. (2016). Agricultural by-products/waste as dye and metal ions adsorbents: a review. *International Journal of Engineering And Science*. **6**, 1-20.

Suteu, D., Zaharia, C., Malutan, T. (2011). Removal of Orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **76** (4), 607-624.

T

Tran, T.H., Le, A.H., Pham, T.H., Nguyen, D.T., Chang, S.W., Chung, W.J., Nguyen, D.D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*. **725**, 138325.

Tripathi, P., Srivastava, V.C. Kumar, A. (2009). Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. *Desalination*. **249**, 1273-1279.

U

Uddin, M.T., Rahman, M.A., Rukanuzzaman, M. and Islam, M.A. (2017). A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*. **7**(6), 2831-2842.

Z

Zhu, L., Wang, Y., He, T., You, L., Shen, X. (2016). Assessment of Potential Capability of Water Bamboo Leaves on the Adsorption Removal Efficiency of Cationic Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*. **24**(2), 148-158.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

IV.1. Introduction

Le bisphénol A (BPA) est un composé organique synthétisé pour la première fois par condensation du phénol et d'acétone (catalysée par un acide) en 1890. Depuis les années 1950, le BPA est couramment utilisé comme matière première dans la fabrication de plastique polycarbonate et de résine époxy qui sont en outre utilisés pour fabriquer de nombreux produits de consommation tels que, les bouteilles de boisson, le papier thermique, le scellant dentaire, etc. Le BPA est une sorte de produit chimique œstrogénique faible ; il peut provoquer une féminisation pour de nombreuses espèces animales et être lié au cancer du sein humain, au déséquilibre hormonal, à un comportement reproductif et développemental anormal. Par conséquent, des restrictions sur l'utilisation du BPA ont été faites. L'apport quotidien total maximal de 50 µg / kg de poids corporel / jour pour le BPA a été établi par l'Agence américaine de protection de l'environnement "U.S. Environmental Protection Agency (US EPA)" depuis 1993 (US EPA., 2010), et a été en outre réglementé à 4 µg/kg de poids corporel/jour par l'Autorité européenne de sécurité des aliments "European Food Safety Authority (EFSA)" en 2015 (EFSA, 2015). La Commission européenne a également fixé une limite de migration de 100 µg/L pour le BPA dans les jouets destinés aux enfants de un à trois ans et dans tous les jouets pouvant être mis en bouche (ECHA., 2018a , Commission européenne., 2014, Hu et al., 2019).

Cependant, d'après la littérature plusieurs études menées dans différents pays et régions ont démontré la présence de BPA urinaire dans plus de 90% de leurs populations étudiées, suggérant une exposition commune au BPA dans le monde. D'où, l'élimination de ce dernier reste une majeure problématique (Hu et al., 2019).

En revanche, ces dernières années un grand intérêt a été rapporté sur les matériaux carbonés à base de déchet et de sous-produits agricoles développés par un simple traitement chimique pour une adsorption efficace de différents polluants organiques (Dai et al., 2018). C'est dans ce sens que nous avons orienté notre étude de recherche. En effet, nous avons consacré celle-ci à l'évaluation de l'efficacité potentielle des coquilles des graines de tournesol traitées à l'acide sulfurique pour l'élimination du bisphénol A en solution aqueuse par un d'adsorption.

Initialement, les coquilles des graines de tournesol ont été traitées à différents pourcentages en volume d'acide sulfurique de 25% à 98%. Ensuite, la capacité d'adsorption de

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

l'adsorbant naturel et de ceux traités à l'acide a été évaluée afin de sélectionner l'adsorbant ayant la meilleure affinité vis-à-vis du bisphénol A. Puis, l'adsorbant naturel et l'adsorbant traité le plus efficace ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques.

En seconde étape, l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption du BPA sur l'adsorbant préparé, tels que le temps de contact, la concentration initiale du BPA, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution, a été étudiée. Afin de décrire le processus d'adsorption du BPA sur l'adsorbant et de mieux comprendre le mécanisme et l'interaction polluant-adsorbant, nous avons analysé les données expérimentales obtenues par l'étude des équilibres avec des modèles cinétiques classiques, le modèle de pseudo- premier ordre (PPO) et de pseudo-second ordre (PSO), et des modèles de type fractal, modèle de Weibull, modèle de Hill, modèle fractal de pseudo-premier ordre (F-PPO) et modèle fractal du pseudo seconde ordre (F-PSO). Nous avons également étudié les modèles cinétiques d'adsorption basés sur le transfert de masse comme les modèles de Vermeulen, de Matthews et Weber, de Furusawa et Smith, de Weber et Moris, de diffusion homogène interne, et le modèle fractal de Vermeulen.

D'autre part, les données expérimentales à l'équilibre ont été simulées par des modèles d'isothermes classiques ; Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Jovanovich, et des modèles d'isothermes de type fractal ; modèle général de Brouers-Sotolongo (a,b,c), Brouers Gaspard , Hill-Sips, et Brouers-Sotolongo.

En dernier lieu, l'efficacité de l'adsorbant préparé a été comparée avec celles rapportées récemment par d'autres chercheurs sur l'étude de l'adsorption du BPA par des adsorbants de diverses natures.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

IV.2. Préparation des coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Tout d'abord les coquilles des graines de tournesol (CGT) sont achetées dans un magasin local (Bejaia, Algérie). Le matériau naturel (CGTN) a été préparé de même manière décrite dans le chapitre précédent (partie III.2.1). Le traitement chimique des CGTN a été effectué à l'aide de l'acide sulfurique (H_2SO_4). 2,5 g du matériau naturel (CGTN) préparé (fraction $\leq 0,3$ mm) ont été imprégnés dans 50 ml de solution à 25 %, 50 %, 75% et 98 % (acide pur) en volume d'acide sulfurique à température ambiante et maintenue sous agitation pendant 24 h. Les échantillons traités à l'acide ont ensuite été séchés à 110°C dans l'étuve pendant 24 h.

Les produits obtenus de couleur noire ont été lavés à l'eau distillée plusieurs fois (lavage à chaud puis à froid) jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre pour s'assurer de l'élimination de l'excès de l'acide. Les adsorbants préparés sont séchés à l'étuve à 80°C. Enfin, les échantillons nommés (CGTA25, CGTA50, CGTA75, CGTA98) ont été stockés dans un dessiccateur pour être utilisé ultérieurement.

Il est à noter que le traitement chimique des sous-produits agricoles à l'aide de différents acides a été rapporté par plusieurs chercheurs dans la littérature (El Messaoud et al., 2016, Girgis et al., 1994, Guo et al., 2005, Hu et al., 2018, Islam et al., 2018, Jawad et al., 2019, Ojo et al., 2017).

IV.3. Expérience d'adsorption

L'étude de l'adsorption du bisphénol A (BPA) sur les coquilles de graines de tournesol naturelles (CGTN) et traitées (CGTA) a été effectuée en deux phases :

Dans la première, les expériences d'adsorption du bisphénol A ont été réalisées sur les différents matériaux adsorbants préparés ; CGTN, CGTA25, CGTA50, CGTA75, CGTA98. Les conditions opératoires ont été fixées comme suit: concentration de BPA (50 mg/L), masse d'adsorbant (1,5 g/L), pH (2), vitesse d'agitation (300 tr/min) et température (25 ± 2 °C). Ainsi, on détermine l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du BPA.

Dans la seconde, l'étude cinétique de l'influence des différents paramètres opératoires a été réalisée, à savoir, le temps de contact, la concentration initiale du PBA (25 -125 mg/L), la masse de l'adsorbant (0.5 - 2 g/L), et le pH de la solution (2 - 7). Les expériences d'adsorption

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

ont été réalisées en variant un seul paramètre de ces paramètres, les autres sont maintenus constants, tandis que la température a été fixée à 25 ± 2 °C et la vitesse d'agitation à 300 tr/min.

En outre, toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées en introduisant une masse précisément pesée de l'adsorbant dans un Erlenmeyer contenant 150 ml de solution de BPA à la concentration souhaitée C_i (mg/L) pendant un temps de contact de 360 min. Le prélèvement et l'analyse des échantillons ont été effectués en suivant la même procédure que celle de l'étude précédente. Les équations des courbes d'étalonnages ainsi que les longueurs d'onde maximales sont données dans l'annexe II.

IV.4. Étude de l'effet du traitement par acide sulfurique sur le rendement d'adsorption du BPA

Les CGTN ont été modifiées chimiquement à l'acide sulfurique afin d'améliorer leurs capacité d'adsorption. En effet, différents pourcentages en volume de H_2SO_4 ont été utilisés : 25%, 50%, 75% et 98%. Le rendement d'adsorption du BPA sur les CGTN et les CGTA a été déterminé dans les conditions suivantes : concentration du BPA (50 mg/L), masse d'adsorbant (1,5 g/L) et pH (2) à température ambiante (25°C). Les résultats sont illustrés sur la figure IV.1. Ces derniers montrent que, l'adsorbant non traité (CGTN) n'a pu adsorber que 20 % du BPA pendant une durée de 5 heures, tandis que les adsorbants traités (CGTA) ont adsorbé plus de 60 % du BPA de la solution. En outre, l'efficacité d'élimination du BPA par les CGTA est liée à la quantité d'acide sulfurique ajoutée. L'adsorbant CGTA75 a pu adsorber environ 90 % du BPA pendant une durée de 300 min. Le rendement d'adsorption significativement amélioré était principalement dû à H_2SO_4 qui a causé probablement une amélioration de la surface de l'adsorbant par une augmentation de la porosité de la surface et des sites de sorption plus actifs (Guo et al., 2005). Cependant, l'ajout excessif de H_2SO_4 (98%, en volume) a entraîné une diminution du rendement d'adsorption jusqu'à 68%. Ceci pourrait être dû au fait que l'excès d'acide provoque un désordre dans la porosité d'où une surface active moins développée. Guo et al., 2005, Girgis et al., 1994 ont observé un phénomène similaire lors de l'étude de la préparation des adsorbants à partir de la coque de noix de palme imprégnées d'acide sulfurique et de bagasse de canne à sucre imprégnée de plusieurs acides inorganiques à différentes concentrations, respectivement.

Tenant compte de ces résultats, nous avons suivi cette étude en utilisant l'adsorbant le plus efficace vis-à-vis de l'adsorption du BPA (CGTA75).

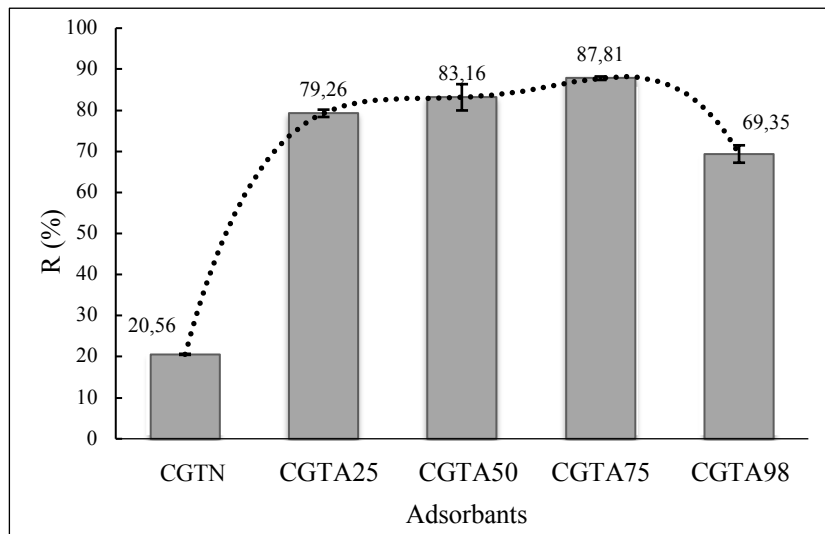


Figure IV.1 : Représentation de l'évolution du rendement d'adsorption du BPA en termes de traitement à l'acide sulfurique. (Conditions : concentration du BPA : 50 mg/L, masse d'adsorbants : 1,5 g/L, pH 2,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

IV.5. Caractérisations des adsorbants

Dans cette partie, nous avons procédé à la caractérisation morphologique et structurale des deux adsorbants sélectionnés à savoir le matériau naturel (CGTN) et le matériau traité le plus efficace (CGTA75).

IV.5.1. Surface spécifique et autres caractéristiques physicochimiques

Les différentes caractéristiques texturales des deux adsorbants CGTN et CGTA75 déterminés par l'analyse BET, la méthode de déplacement des liquides ainsi que la mesure du pH_{PCZ} sont rassemblés dans le tableau IV.1.

On remarque que la surface BET déterminée de l'adsorbant CGTA75 est 4,5 fois plus importante que celle de l'adsorbant naturel CGTN, de même le volume total des pores et les autres caractéristiques ont été beaucoup plus améliorés après le traitement à l'acide sulfurique. Des travaux effectués sur le traitement des biomasses par l'acide sulfurique ont rapportés des résultats similaires. Hu et al., 2018 ont déterminé une amélioration significative de la surface spécifique et le volume total poreux d'un biochar à base de la biomasse de rafle de maïs traité à l'acide sulfurique. Alors que, le même biochar sans traitement ou avec traitement alcalin (NaOH) a donné une surface BET et un volume total de pores moins importants. Islam et al.,

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

2018 ont également déterminé une surface spécifique plus développée pour les pommes de pin traitées à l'acide sulfurique concentré.

Par conséquent, cela nous mène à conclure que le traitement à l'acide sulfurique améliore d'une manière significative la surface des adsorbants par l'augmentation de la porosité et les sites actifs.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physicochimiques des CGTN et CGTA75.

Paramètres	Valeurs		
	CGTN	CGTA75	
Surface spécifique (m ² /g)	6,106	27,145	
Rayon moyen des pores (Å)	3,17330	4, 22635	
Volume total des pores (Cm ³ /g)	9,689	10,736	
Densité apparente (g/cm ³)	82,92	87,8	
Densité réelle (g/cm ³)	2,217	20,902	
Volume poreux (cm ³ /g)	0,374	0,042	
Porosité (%)	2,189	0,344	
pH _{PCZ}	7,14	4,6	
S _A (cm ⁻¹)	m _s =0,5 g/L	-	2,383
	m _s =1 g/L	-	4,766
	m _s =1,5 g/L	0,802	7,148
	m _s =2 g/L	-	9,531

IV.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des adsorbants (CGTN et CGTA75) est fournie sous forme des images illustrées sur la figure IV.2 : l'image (a) correspond à l'adsorbant CGTN tandis que l'image (b) correspond à l'adsorbant CGTA75.

Ces deux images montrent clairement que les deux adsorbants présentent une surface irrégulière et poreuse et que les pores forment une sorte de nid d'abeille. Cette structure permet aux molécules de polluants de pénétrer dans les pores et de s'attacher aux sites d'accueil. Par ailleurs, l'image (b) montre que la porosité de l'adsorbant CGTA75 est plus développée comparée à celle des CGTN (image (a)) ce qui est effectivement responsable d'améliorer

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

l'adsorption du BPA. En revanche, ces résultats sont tout à fait en accord avec les résultats déterminés par l'analyse BET, la méthode de déplacement des liquides.

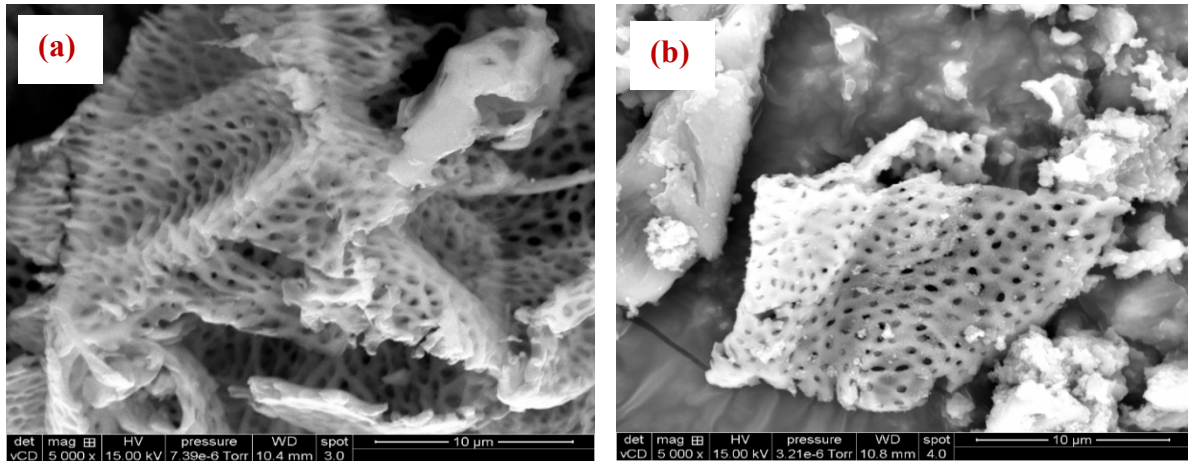


Figure IV.2 : Images, (a) : CGTN, (b) : CGTA75 (10 µm).

IV.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de déterminer l'influence du traitement à l'acide sulfurique sur le comportement des groupes fonctionnels de surface des CGTN et d'évaluer l'interaction adsorbat-adsorbant, une analyse infrarouge a été effectuée pour les CGTN et les CGTA75 avant et après l'adsorption du BPA. Les résultats sont présentés sur la figure IV.3.

Il est clair que les spectres IRTF ont montré plusieurs bandes d'absorption indiquant la nature complexe du matériau adsorbant. La comparaison des spectres des CGTN et celui des CGTA75 montre clairement une différence significative attribuée à l'effet du traitement à l'acide sulfurique. De plus, le spectre de CGTA75 après l'adsorption du BPA a montré une légère différence par rapport au spectre de CGTA75 avant l'adsorption.

Par conséquent, on peut voir ce qui suit:

- une large bande d'absorption apparaît à $\sim 3331 \text{ cm}^{-1}$ pour les CGTN ; elle est due aux vibrations d'étirement du groupe hydroxyle. Tandis que pour l'adsorbant CGTA75 avant et après l'adsorption du BPA, cette bande d'absorption s'élargit et apparaît aux environs de $3300\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est plus large dans le spectre de CGTA75 après

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

l'adsorption du BPA, ce qui peut être dû au groupe hydroxyle de la molécule de BPA (Hu et al., 2018).

- des bandes enregistrées aux alentours de 2912 cm^{-1} , sur les trois spectres, pourraient être attribués à la vibration d'étirement de la liaison C–H (Hu et al., 2018, Islam et al., 2018).
- des bandes autour de $1730\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sont également observés sur les trois spectres ; ils peuvent être attribués au groupe carbonyle C = O. En outre, nous pouvons également observer que la bande autour de 1575 cm^{-1} du spectre CGTA75 après adsorption apparaît plus intense que dans le spectre CGTA75 avant adsorption du BPA. Ceci est lié à l'apparition du cycle aromatique de la molécule de BPA (Krishni et al., 2014).
- des faibles bandes sont observées autour de $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, sont probablement dus aux vibrations de la liaison –CN (Krishni et al., 2014).
- une bande détectée autour de 1234 cm^{-1} pour les CGTN peut être attribué à la vibration de flexion des groupes carboxyliques (Islam et al., 2018).
- tandis que la bande à près de 1156 cm^{-1} pour CGTA75 est lié à l'étirement du SO_3^- causé par le traitement à l'acide sulfurique. Cette bande est plus intense dans le spectre de CGTA75 après l'adsorption du BPA, ce qui est probablement lié au groupe hydroxyle du BPA. (Islam et al., 2018, Krishni et al., 2014, Wang et al., 2011)
- pour les deux adsorbants, la bande à 1029 cm^{-1} et les faibles bandes observées entre 450 cm^{-1} et 650 cm^{-1} pourraient être dues à la vibration de la liaison C–H aromatique et/ou à la vibration de la liaison S–O (Ojo et al., 2017, Krishni et al., 2014, Wang et al., 2011).

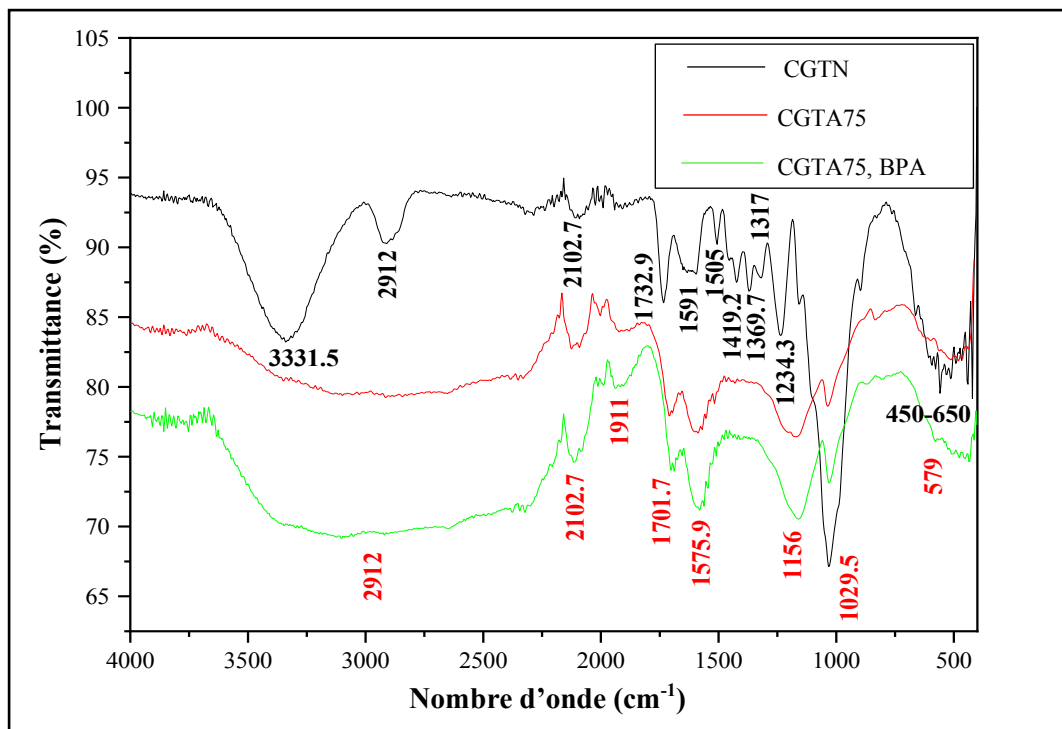


Figure IV.3 : Spectres infrarouges des CGTN, CGTA75 avant et après adsorption du BPA.

IV.6. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption

IV.6.1. Étude de l'effet du temps de contact

Nous avons sélectionné le temps de contact comme à étudier en premier vu qu'il constitue l'un des paramètres les plus importants affectant l'adsorption. En outre, dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour une efficacité maximale d'adsorption du BPA et pour déterminer le temps de demi-adsorption, les expériences d'adsorption ont été réalisées en fonction de divers paramètres: concentration initiale de BPA, masse de l'adsorbant et pH de la solution, fonctionnant dans la plage indiquée dans la figure IV.4.

En outre, l'analyse de la figure IV.4 montre que le temps de demi-adsorption $t_{0,5}$ change très peu avec la variation du pH de la solution et de la concentration initiale de BP. Cependant, une diminution très rapide a été observée lors de l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ce résultat est probablement lié au fait que la disponibilité d'une grande masse de l'adsorbant dans le volume de la solution contenant les molécules de BPA offre la possibilité d'une fixation plus rapide à la surface. Ainsi, l'augmentation de la masse de l'adsorbant, autrement dit, de la

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

concentration de la suspension de 0,5 à 2 g/L, entraîne une diminution du temps de demi-adsorption de 17 à 5 min (Juhola et al., 2018).

Haciosmanoglu et al., 2019, ont déterminé un temps d'équilibre de 360 min pour l'adsorption du BPA sur du lévane phosphoné. Lazim et al., 2015, ont déterminé un temps d'équilibre de 24 h pour l'adsorption du BPA sur trois adsorbants traités à l'acide sulfurique dérivé des fibres de coco, la coquille de noix de coco et les pelure de durian. Tandis que, Shi et al., 2020, ont déterminé un même temps d'équilibre de 300 min pour l'adsorption du BPA sur un charbon actif dérivé des roseau commun (*Phragmites australis*).

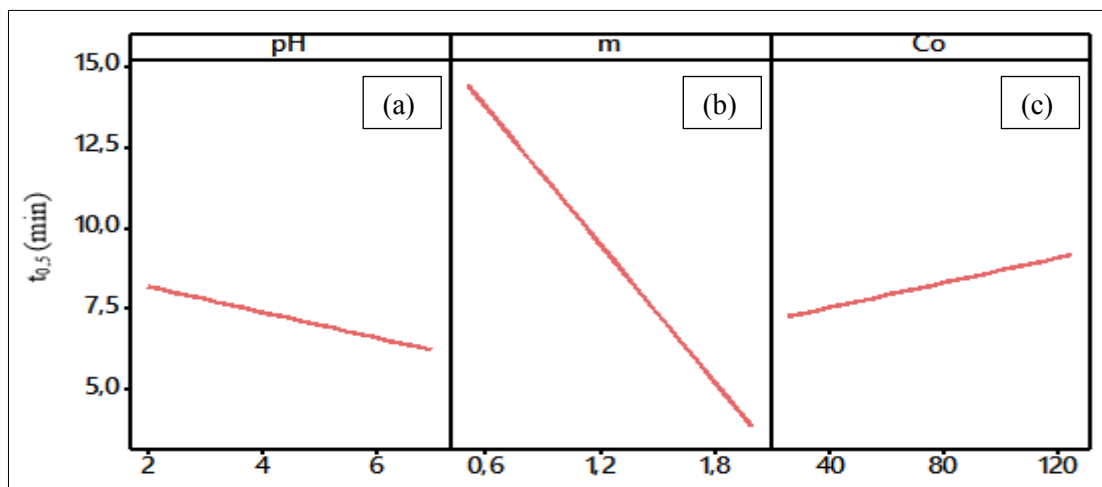


Figure IV.4 : Variation du temps de demi-adsorption en fonction des conditions expérimentales ; (a) : pH de la solution (2-7), (b) : masse d'adsorbant (0,5-1,5 g/L), (c) concentration initiale de BPA (30-125 mg/L).

IV.6.2. Étude de l'effet de la concentration initiale du BPA

Afin d'évaluer l'effet de la concentration initiale en fonction du temps et d'étudier la cinétique de l'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75, les expériences d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales de BPA allant de 25 mg/L à 125 mg/L. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constants, telles que le temps de contact (360 min), la masse de l'adsorbant (1,5 g/L), le pH de la solution (2), la vitesse d'agitation (300 tr/min) et la température (25°C). Les résultats de la variation de la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption en fonction du temps sont représentés dans la figure IV.5 (a) et (b), respectivement.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Par ailleurs, on remarque que la capacité d'adsorption du BPA a augmenté rapidement au cours des étapes initiales (de 0 à 100 min) ; tandis qu'au-delà de 100 min, l'adsorption du BPA augmente lentement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 300 min. Un rendement d'adsorption maximal de 87,8 % est atteint dans les conditions opératoires ; une concentration initiale de 50 mg/L, une masse d'adsorbant de 1,5 g/L, un pH 2 et une température de $25\pm 2^\circ\text{C}$. Cette variation peut être expliquée par le fait qu'au départ, un grand nombre de sites actifs vacants est disponible à la surface de l'adsorbant (CGTA75), et avec le temps, les sites actifs sont occupés de façon progressive. Cependant, après l'équilibre (300 min), aucun changement significatif du rendement d'adsorption du BPA n'a été observé, ceci est effectivement dû à la lente diffusion et à la saturation des sites actifs de l'adsorbant (Koduru et al., 2016, Phatthana kittiphong et Seo., 2016).

Comme on peut le constater, la quantité adsorbée augmente de manière significative de 14,86 mg/g à 63,16 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du BPA de 25-125 mg/L (figure IV.5 (a)). Cette augmentation peut être expliquée par le fait qu'une concentration initiale élevée d'adsorbant fournit une force motrice importante pour surmonter la résistance au transfert de masse de l'adsorbant entre la solution aqueuse et l'adsorbant d'où une adsorption plus importante (Ahsan et al., 2018, Kamgaing et al., 2017). Cependant, l'augmentation de la concentration initiale a réduit le rendement d'adsorption du BPA de 86,9 % à 75,99 % pour la même gamme de concentration initiale du BPA (figure IV.5 (b)). Pour une concentration initiale de 50 mg/L, le rendement d'adsorption du BPA est de 87,81%. Lorsqu'on augmente la concentration initiale du BPA le rendement diminue. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbant dans la solution est élevée, et donc toutes les molécules du BPA peuvent être retenues par l'adsorbant et éliminées de la solution. En revanche, à des concentrations élevées, la force d'entraînement due au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de BPA adsorbée par unité de masse d'adsorbant est plus importante. Ceci provoque une saturation de l'adsorbant et donc une quantité des molécules du BPA reste libre dans la solution, donnant un rendement faible (Balarak et al., 2019, Dehghani et al., 2016). Par conséquent, la concentration initiale de BPA, de 50 mg/L, a été choisie comme concentration optimale fixée pour les expériences ultérieures.

Des résultats similaires ont été signalés pour l'adsorption du BPA sur un aérogel de carbone magnétique dopé N/S dérivé de la bagasse-cellulose de canne à sucre (Ahamad et al.,

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

2019), sur un adsorbant à base de son d'orges traités à l'acide chlorhydrique (Balarak., 2016), et sur les cendres de balle de riz et sur le charbon actif (Sudhakar et al., 2015).

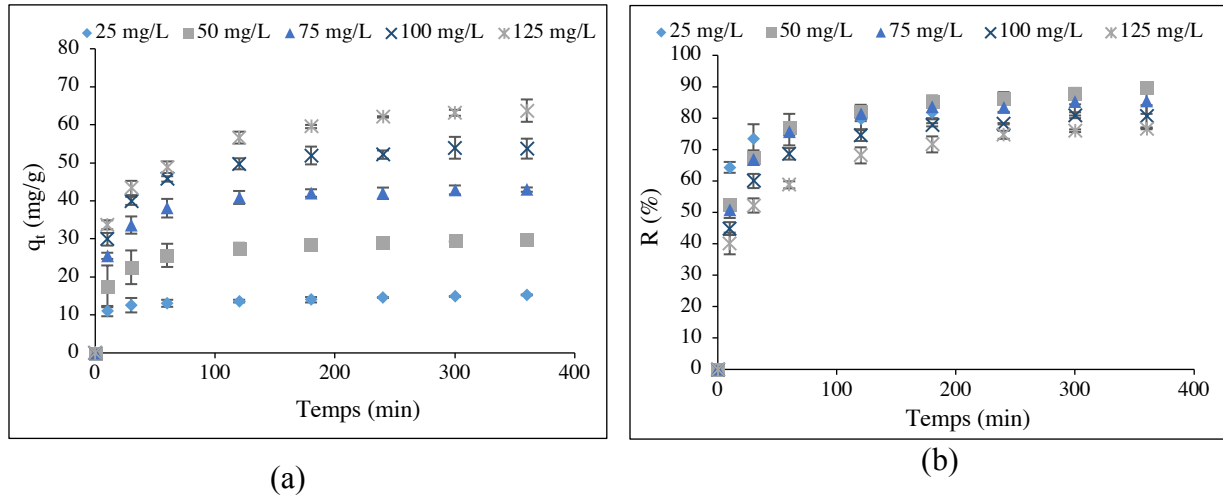


Figure IV.5 : Représentation de l'évolution, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du BPA en termes de temps de contact et de concentration initiale de BPA, (Conditions : masse de CGTA75 : 1,5 g/L, pH 2, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

IV.6.3. Étude de l'effet de la masse d'adsorbant

L'étude de l'influence de la masse d'adsorbant a été abordée afin de l'optimiser vu, qu'elle constitue l'un des paramètres les plus importants dans le processus d'adsorption, d'une part, et en terme de coût, de l'autre. En outre, l'effet de la masse de CGTA75 sur l'adsorption du BPA a été étudié en faisant varier la masse de 0,5 g/L à 2 g/L en fonction du temps et en maintenant tous les autres paramètres du procédé constants ; la concentration de BPA est de 50 mg/L, le pH de la solution est égal à 2 et la température 25°C. La variation de la quantité adsorbée et du rendement d'adsorption du BPA sont représentées à la figure IV.6 (a) et (b) respectivement.

Ces résultats ont montré que l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,5 g/L à 1,5g/L a entraîné une diminution de la quantité du BPA adsorbée de 57,07 mg/L à 22,54 mg/g tandis que le rendement d'adsorption est passé de 56,71% à 90,06 %, respectivement. Une légère variation de la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption du BPA ont été observés lorsque la masse de l'adsorbant est passée de 1,5 g/L à 2 g/L. En outre, la diminution de la quantité du BPA adsorbée avec l'augmentation de la masse d'adsorbant comme indiqué dans la figure IV.6 (a) est due à la division du flux ou au gradient de concentration entre la concentration de soluté

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

dans la solution et la concentration de soluté à la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, des masses plus élevées de l'adsorbant entraînent une adsorption plus rapide du BPA sur la surface de l'adsorbant, ce qui donne une concentration d'adsorbat plus faible dans la solution par rapport à des faibles masses d'adsorbant. Ainsi, avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la quantité de BPA adsorbée par unité de masse d'adsorbant a diminué. À une masse d'adsorbant plus faible, les molécules "adsorbat-adsorbat" sont plus facilement accessibles, d'où une élimination de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant est élevée. Cependant, l'augmentation du rendement d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant (figure IV.6 (b)) pourrait être attribuée à l'augmentation de la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation de sa masse (Balarak et al., 2019, Tsai et al., 2006). Ce comportement est très courant et est rapporté dans la littérature.

Des profils similaires ont été observés pour l'adsorption du BPA sur des résidus de charbon à base de biomasses modifiées (Juhola et al., 2018), sur un composite goethite/charbon actif (Koduru et al., 2016), sur du charbon actif imprégné de nanoparticules d'oxyde de fer (Park et al., 2015) et sur un charbon actif dérivé de la biomasse de *Tithonia diversifolia* (Supong et al., 2019).

En dernier lieu, l'amélioration de la capacité d'adsorption au-delà de 1,5 g/L de la masse d'adsorbant est presque stable, en conséquence, la masse d'adsorbant la plus appropriée pour l'adsorption du BPA a été déterminée et est égale à 1,5 g/L.

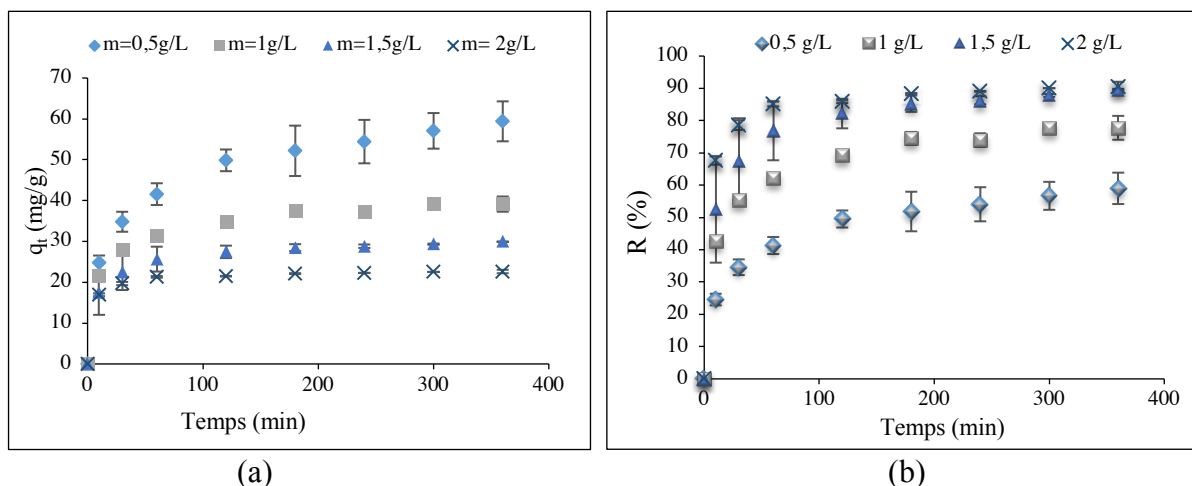


Figure IV.6 : Représentation de l'effet de la masse de l'adsorbant CGTA75 sur, (a) la quantité adsorbée, (b) le rendement d'adsorption du BPA, (Conditions : concentration initiale du BPA de 50 mg/L, pH 2, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

IV.6.4. Étude de l'effet du pH de la solution

Il est connu que le pH du milieu d'adsorption joue un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption. Il affecte non seulement le degré d'ionisation de l'adsorbat, mais aussi les propriétés chimiques de l'adsorbant, telle que la charge de surface et la dissociation des groupes fonctionnels (Stavrinou et al., 2018). Dans la présente étude, les expériences d'adsorption ont été réalisées dans la gamme de pH 2 - 7, à une concentration initiale de BPA de 50 mg/L et une masse d'adsorbant de 1,5 g/L. La variation de la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption du BPA sur les CGTA75 ont été déterminés et leurs tracés sont représentés sur la figure IV.7. La quantité adsorbée (figure IV.7 (a)) et le rendement d'adsorption (figure IV.7 (b)) du BPA atteignent des valeurs maximales à un pH acide (pH=2) ; et sont égales à 29,32 mg/g et 87,81 %, respectivement. Il faut noter aussi que l'adsorption du BPA diminue lorsque le pH augmente.

Dans la littérature, il existe différents résultats concernant l'effet du pH sur l'adsorption du BPA. Avec l'augmentation du pH de la solution, des capacités d'adsorption du BPA élevées (Balarak et al., 2019, Gupta et al., 2017) ou faibles (Han et al., 2012, Supong et al., 2019) ont été observées selon la nature du matériau adsorbant. Dans cette étude, nous avons supposé que les interactions électrostatiques n'affectent pas l'adsorption du BPA sur cet adsorbant puisque le pH_{PCZ} de l'adsorbat est de 4,6, et bien que le BPA existe sous sa forme moléculaire au pH neutre, il possède deux groupes hydroxyle, qui subissent une protonation en milieu acide, et une déprotonation en milieu basique. Cependant, il existe deux autres mécanismes d'adsorption tels que l'interaction π - π et la liaison H qui pourraient être responsables de l'adsorption du BPA sur CGTA75 (Bautista-Toledo et al., 2005).

L'adsorption de la molécule de BPA sur CGTA75 peut se produire par l'interaction de couplage électronique π - π entre les cycles aromatiques des molécules de l'adsorbat et les doubles liaisons C = C de l'adsorbant.

Nous pouvons supposer que la principale force intermoléculaire entre le polluant BPA et l'adsorbant CGTA75 peut être l'interaction π - π des cycles benzéniques et des sites actifs de l'adsorbant (Fan et al., 2011). En outre, l'adsorbant contient des groupes contenant de l'oxygène, comme les sulfonates (confirmés par le spectre FTIR) ; ils peuvent former des liaisons hydrogène avec les groupes -OH du BPA. En conséquence, nous pouvons supposer que deux types d'interactions adsorbant - adsorbat telles que l'interaction π - π et la liaison hydrogène pourraient être responsables de l'adsorption du BPA sur l'adsorbant. Des profils similaires ont

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

été observés dans l'étude de l'adsorption du BPA sur, de matériaux carbonés fonctionnalisés dérivées de feuilles de thé (Ahsan et al., 2018), et dérivés de la sciure de bois (Ahsan et al., 2018) et sur des résines (Fan et al., 2011).

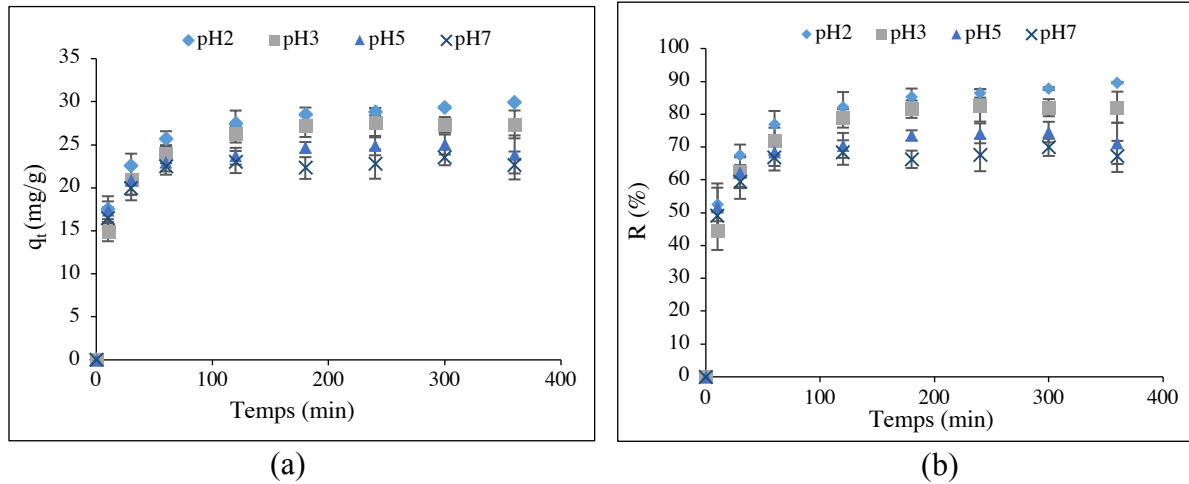


Figure IV.7 : Représentation de l'effet de pH de la solution sur, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du BPA par l'adsorbant CGTA75, (conditions : concentration initiale de BPA 50 mg/L, masse de ACS75 : 1,5 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

IV.7. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application de différents modèles, classiques et fractals

La cinétique d'adsorption est cruciale pour décrire le processus d'adsorption. Ce dernier permettant à son tour de contrôler le temps d'équilibre et le transfert de masse des molécules d'adsorbat et bien de clarifier le mécanisme d'adsorption des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Par conséquent, les données expérimentales de l'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75 à différents intervalles du temps ont été traitées en appliquant des modèles cinétiques d'adsorption tels que les modèles classiques ; pseudo-premier ordre et pseudo seconde ordre, et les modèles fractals , Weibull, Hill, modèle fractal de pseudo-premier ordre , modèle fractal du pseudo seconde ordre, ainsi que les modèles cinétiques d'adsorption basés sur le transfert de masse classique, tels que le modèle de Vermeulen, le modèle de Matthews et Weber, Furusawa et Smith, Waber et Moris, le modèle de diffusion homogène interne, et le modèle fractal de Vermeulen.

L'application de ces modèles a été effectuée en utilisant les résultats obtenus à partir l'étude de l'effet de la concentration initiale du BPA, de la masse de l'adsorbant et du pH de la solution tout en utilisant les équations non linéaires qui sont définies dans la partie théorique.

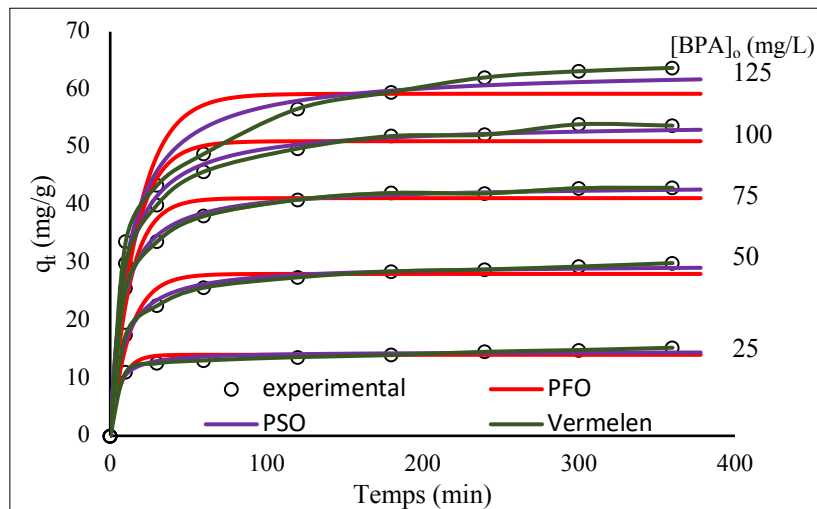
Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

En outre, les modèles qui présentent des valeurs de coefficient de corrélation R^2 élevées et des erreurs relatives moyennes ARE et erreurs quadratiques moyennes RMSE plus faibles sont considérées comme des modèles appropriés. Les paramètres des différents modèles cinétiques étudiés, leurs coefficients R^2 et les erreurs ARE, RMSE sont présentés dans les tableaux IV.2, IV.3, IV.4, IV.5. La comparaison des résultats obtenus montre que :

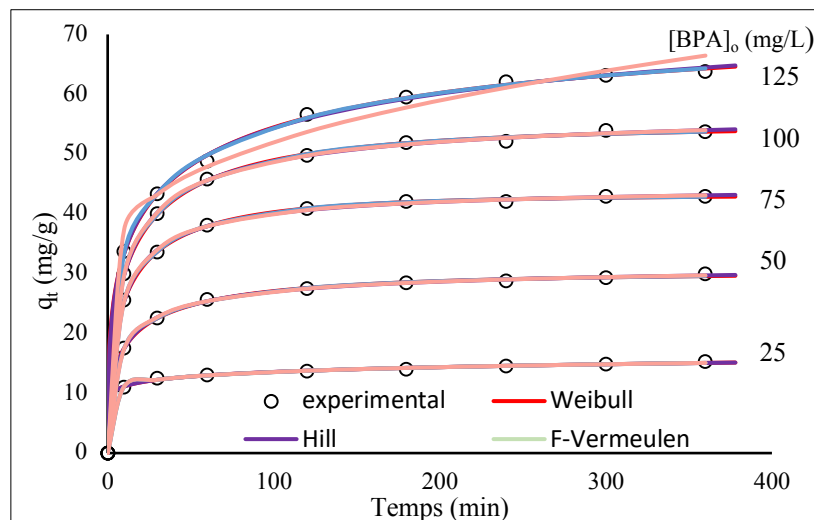
Les constantes de vitesse sont des fonctions des conditions du processus. L'augmentation de la concentration initiale en vrac montre une diminution de ces constantes (Tableaux IV.2, IV.3). De plus, les paramètres $1/k_1$ et $1/k_2$ des modèles PFO et PSO, respectivement, présentent l'échelle du temps pour que le processus d'adsorption atteigne l'équilibre ; un temps plus long est nécessaire si la concentration initiale est plus élevée (k_1 ou k_2 plus faible). En revanche, le modèle PSO est considéré comme le plus adéquate aux autres modèles. Il est à noter que la plupart des cinétiques d'adsorption solide-liquide suivent le modèle de PSO (Brouers., 2014, Hong et al., 2017).

Les figures IV.8 (a) et (b) illustrent les allures obtenues par l'application des modèles cinétiques classiques et fractals, respectivement, sur les données expérimentales d'adsorption obtenue pour différentes concentrations initiales de BPA. Ces graphes et les résultats des tableaux montrent clairement que les modèles fractals sont mieux adaptés que les modèles classiques pour la simulation dynamique du processus d'adsorption sur toute la plage du temps. Ceci est lié au fait que les modèles à trois paramètres sont plus adaptés que les modèles à un ou deux paramètres. En outre, le facteur a (ou h) qui tient compte de l'aspect fractal de l'adsorption varie en fonction des conditions de fonctionnement. Les coefficients cinétiques de type fractal suivent une loi de décroissance en fonction du temps, ainsi, la vitesse du processus est toujours plus élevé au début qu'à la fin (Brouers., 2014, Hong et al., 2017).

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées



(a)



(b)

Figure IV.8 : Représentation des allures obtenues par l'application des modèles cinétiques, (a) classiques, (b) fractal pour les données expérimentales d'adsorption du BPA sur CGTA75 pour différentes concentrations initiales de BPA, (Conditions : masse de CGTA75:1,5g/L, pH : 2, T= 25°C).

Aussi bien, pour les modèles fractals, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont plus élevées et les erreurs ARE et RMSE sont plus faibles pour toutes les conditions de fonctionnement, ce qui suggère que le système d'adsorption suit des modèles cinétiques de type fractal. Cependant, l'examen des temps de demi-adsorption $t_{0,5}$ et de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e estimée par ces modèles montre l'adéquation de ces deux paramètres par rapport aux modèles classiques. En particulier, concernant les données expérimentales obtenues dans

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

une solution à faible concentration de BPA (25 mg/L), le temps de demi-adsorption estimé tend vers l'infini et la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre dépasse largement la valeur expérimentale. Toutefois, la simulation de ces données est parfaitement présentée par le modèle de Vermeulen (version fractale) qui permet de déduire une diffusivité effective trois fois supérieure à celle estimée pour une solution de 50 mg/L. Ce résultat suggère que l'adsorption du BPA à partir la solution diluée est limitée par la résistance au transfert de masse et non par le processus de surface (Balsamo et Montagnaro., 2015, Tan et Hameed., 2017).

En conséquent, le modèle Vermeulen basé sur le transfert de masse est mieux adapté que ceux basés sur la cinétique pour la simulation de l'adsorption dans le cas d'une limitation de la diffusion. Pour cette raison, afin de clarifier le mécanisme d'adsorption, la résistance au transfert de masse dans le film liquide entourant les particules adsorbantes et dans la structure poreuse interne du solide, a été évaluée par les coefficients de diffusion intraparticulaire et de diffusion du film en utilisant des modèles simplifiés standards.

Le modèle de Weber et Morris de diffusion intraparticulaire est le troisième modèle le plus courant appliqué à la cinétique de l'adsorption. Le tracé q_t (quantité adsorbée à différent temps) en fonction de $t^{1/2}$ de ce dernier pour les différentes concentrations est illustré sur la figure IV.9. En outre, cette dernière présente deux portions linéaires qui ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que les valeurs de l'intercepte ne sont pas nulles, indiquant que la résistance intraparticulaire n'est pas la seule étape à contrôler le processus d'adsorption (Tan et Hameed., 2017). Des résultats similaires ont été mis en évidence par Wakkal et al., 2019 dans l'étude du mécanisme de l'adsorption des colorants cationiques sur des déchets lignocelulosique à faible cout.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

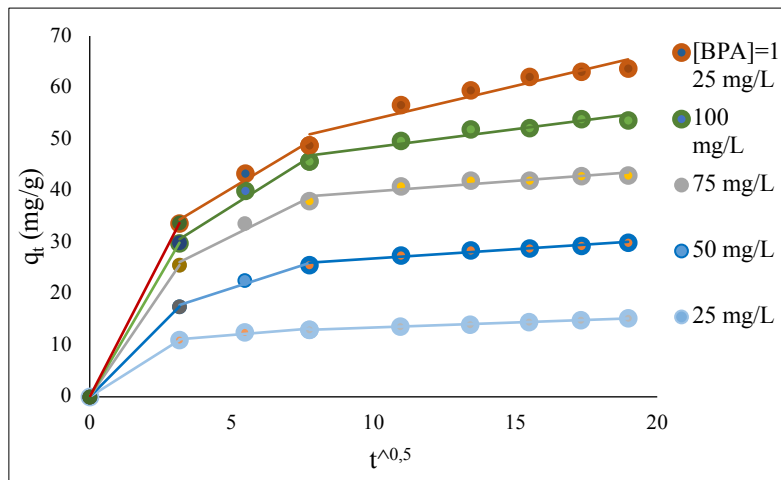


Figure IV.9 : Représentation des allures obtenues par l'application du modèle de Weber et Morris aux données d'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75 obtenu sous diverses concentrations initiales de BPA, (Conditions : masse de CGTA75: 1,5g/L, pH : 2, T= 25°C).

D'une part, les résultats des coefficients de transfert de masse, des coefficients de diffusions et le Biot sont présentés dans le tableau IV.6. Selon ces derniers ;

Le modèle du film de Furusawa et Smith suppose l'existence d'un équilibre solide-liquide et dans le cas où la résistance interne n'est pas l'étape limitante. De même, le coefficient de Mathews et Weber k_{MW} est basé sur l'hypothèse d'une adsorption rapide sur la surface externe, de sorte que la teneur en adsorbant est nulle. La force motrice de cette vitesse de transfert dans le film est la différence de concentration entre la surface et le sein de la phase liquide censée être parfaitement agitée. La figure IV.10 (a) montre l'effet de la concentration d'adsorbant sur les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante dans les conditions optimales de masse d'adsorbant et pH de la solution. En outre, selon cette dernière et les résultats du tableau IV.6, les coefficients de transfert de ces modèles diminuent en fonction de la diminution de la concentration du BPA, cela est lié à la diminution du gradient de concentration (Girish et Ramachandra Murty., 2016, Karimaian et al., 2013).

La figure IV.10 (b) illustre l'effet de la concentration d'adsorbant sur l'évolution de la diffusivité intraparticulaire dans l'adsorbant dans les conditions de fonctionnement optimales de masse d'adsorbant et pH de la solution. La variation de la diffusivité du BPA dans les particules poreuses de l'adsorbant suit la loi du pouvoir décroissant en fonction de la teneur en BPA en solution. La diffusivité apparente est lié au volume interne et à la diffusion de surface dans les pores des particules d'adsorbant, les valeurs du coefficient de diffusion apparent (D_{app}) sont

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

calculées à partir du temps expérimental de demi-adsorption comme c'est indiqué dans la partie théorique, les résultats montrent que cette dernière est environ deux fois plus grande que celle calculée à partir du temps d'adsorption court D_{st} (Tableau IV.6). Ce fait peut s'expliquer par la diffusivité apparente et sa contribution de la diffusion dans les pores et sur la surface interne, alors que la diffusivité des temps courts (D_{st}) ne peut être liée qu'à la diffusion dans les macropores. Ainsi, le transfert de masse externe dans le film est susceptible de réagir le processus d'adsorption en un temps court <15min, tandis que la diffusion intraparticulaire influence le processus à long terme. En outre, les valeurs de la diffusivité apparente D_{app} dans les particules de l'adsorbant traité varient de 0,69 à $2,1 \cdot 10^{-12}$ m²/s, alors que la diffusivité à court terme augmente de 0,4 à $0,8 \cdot 10^{-12}$ m²/s pour toutes les conditions de fonctionnement (Do,., 1998, Tan et Hameed., 2017).

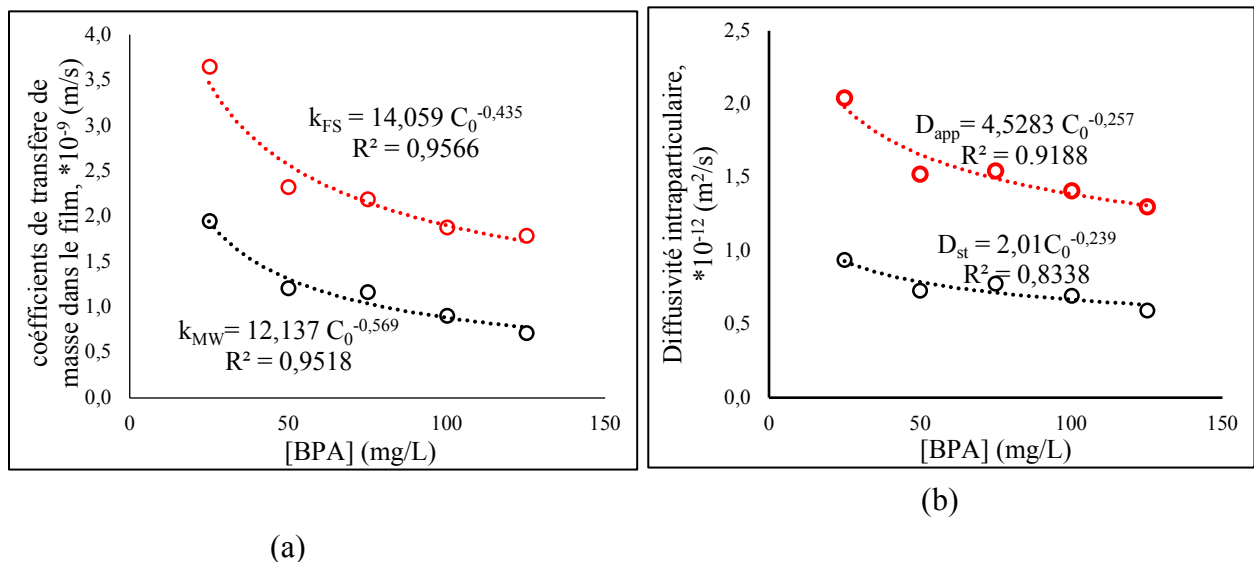


Figure IV.10: Représentation de l'effet de la concentration d'adsorbant sur, (a) les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante, (b) l'évolution de la diffusivité intraparticulaire dans l'adsorbant, (conditions : masse de CGTA75 : 1,5 g/L, pH : 2, T= 25°C).

En revanche, en présence d'une grande quantité d'adsorbant en solution, la surface disponible pour le contact solide/liquide est importante, ce qui facilite le transfert de masse entre la masse de la solution et la surface. La Figure IV.11, (a) et (b) montre l'effet de la masse d'adsorbant sur les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

et sur l'évolution de la diffusivité intraparticulaire dans les conditions de fonctionnements optimales, de concentration du BPA et pH de la solution, respectivement, cette dernière montre que, les coefficients de diffusivité D_{app} et D_{st} sont plus élevés dans une solution contenant une grande concentration de la suspension de particules, car le transfert de masse est plus facile. Cependant, le coefficient externe k_{FS} diminue, cela est dû au fait qu'il est inversement proportionnel à la surface externe, elle-même proportionnelle à la concentration de la suspension (Girish et Ramachandra Murty., 2016, Tan et Hameed., 2017).

De plus, selon les résultats illustrés dans le tableau IV.6, la diffusivité moléculaire du BPA dans l'eau ($5,8897666525 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) est environ 300 fois supérieure à la diffusivité apparente, ce qui indique la grande résistance au transport de masse du BPA dans la porosité interne du solide par rapport à sa diffusion moléculaire dans un milieu liquide calme. Les valeurs des nombres de Biot se situent entre 1 et 100, ce qui indique également que le processus d'adsorption global est réagi par les deux résistances. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (Girish et Ramachandra Murty., 2016, Wakkal et al., 2019).

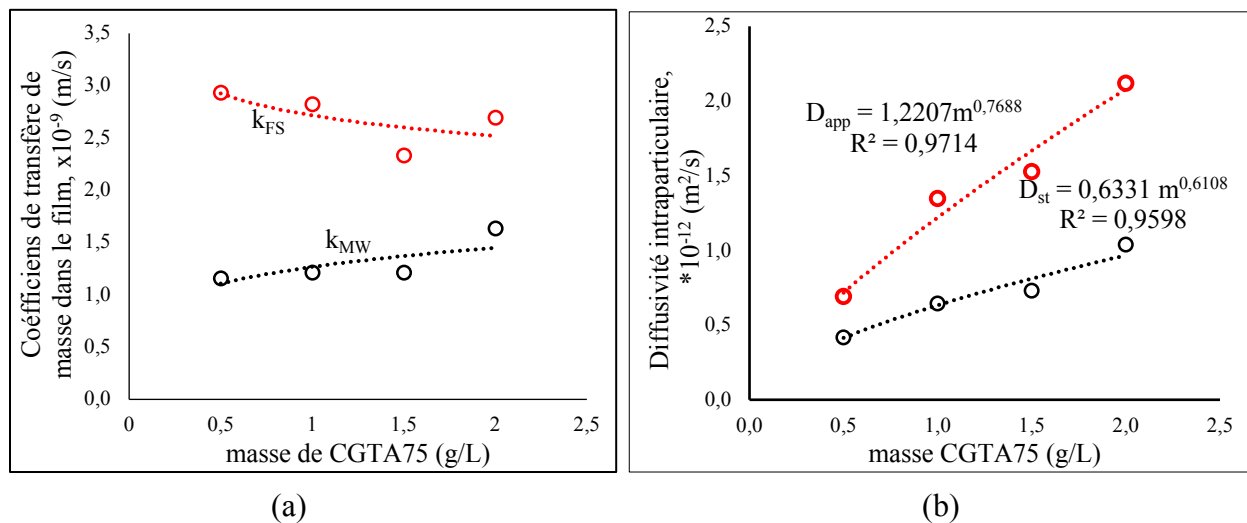


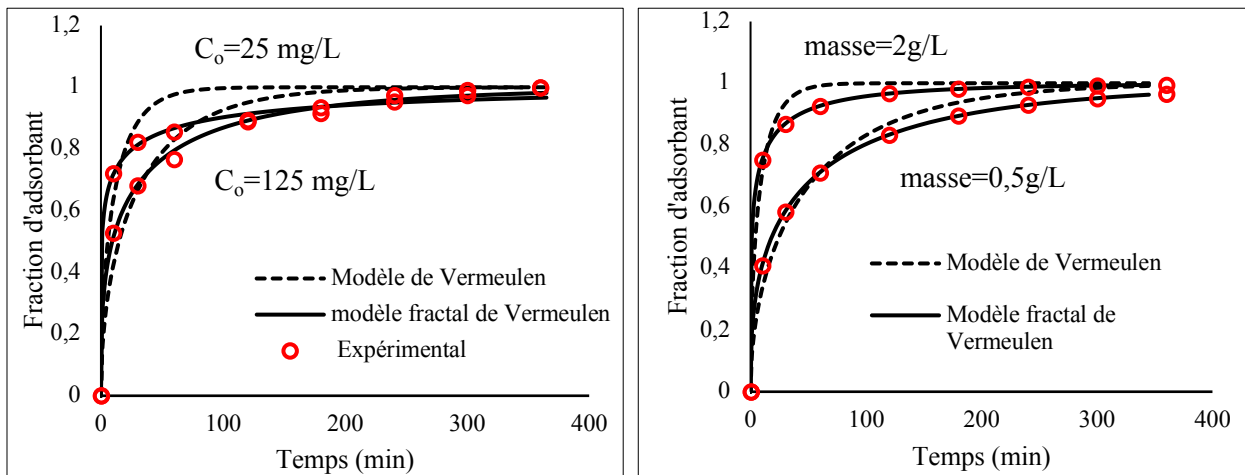
Figure IV.11 : Représentation de l'effet de la masse de l'adsorbant sur, (a) les coefficients de transfert de masse dans le film liquide entourant la particule adsorbante, (b) l'évolution de la diffusivité intraparticulaire, (Conditions : C_0 de BPA : 50 mg/L, pH : 2, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$).

D'autre part, l'application du modèle de Vermeulen à permet de déterminer la diffusivité intraparticulaire du BPA dans l'adsorbant. Les résultats de l'ajustement non linéaire et les erreurs correspondantes sont rassemblés dans le tableau IV.5. Ce modèle nous a permet de déterminer :

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

- Les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante (D_v) varient de 0,46 à $2,61 \cdot 10^{-12}$ m²/s, ce qui est proche des valeurs du coefficient de diffusion apparent (D_{app}).
- La diffusivité fractale de Vermeulen a rapidement diminué au fil du temps. Lorsque le temps de contact varie de 1 à 10 min, avec une valeur de cette diffusivité diminue de 4 fois. Ce ralentissement du flux de diffusion interne au fur et à mesure que le temps de contact augmente est certainement lié, toujours selon le concept de cinétique fractale, au fait que les molécules du soluté se réarrangent au cours du temps, ce qui réduit la probabilité de chocs entre elles ou avec les parois des pores et donc leurs diffusions. Aussi bien, la valeur estimée du coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans la phase adsorbante de la version fractal (D_{vf}) est supérieure à la quantité d'adsorbant en suspension et aux solutions de BPA faiblement concentrées (Balsamo et Montagnaro., 2015).
- De plus, la figure IV. 12 (a) et (b) illustre les allures obtenues par l'application du modèle de Vermeulen et de sa variante fractale aux données d'adsorption du BPA sur l'adsorbant pour deux concentrations initiales de BPA (la plus faible et la plus élevée), et deux masses d'adsorbant (la plus faible et la plus élevée), respectivement, les résultats de cette dernière montrent que le modèle fractal de Vermeulen est très adapté à l'ensemble du processus de dépendance temporelle.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées



(a)

(b)

Figure IV.12 : Représentation des allures obtenues par l'application du modèle de Vermeulen et de sa variante fractale aux données d'adsorption du BPA sur l'adsorbant pour, (a) deux concentrations initiales de BPA, (b) deux masses d'adsorbant, (Conditions : pH : 2, T= 25 °C, (a) masse de CGTA75 : 1,5g/L, (b) [BPA] : 50 mg/L).

Afin de mieux comprendre les causes de ce déroulement du mécanisme d'adsorption du BPA sur l'adsorbant traité à l'acide CGTA75, nous avons appliqué les modèles classiques du pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre et les modèles fractals de Weibull et Hill sur les données expérimentales de l'adsorption du BPA sur l'adsorbant naturel et traité (CGTN, CGTA75). La figure IV.13 montre l'évolution temporelle expérimentale et théorique de la quantité adsorbée du BPA sur l'adsorbant naturel (CGTN) et l'adsorbant traité à l'acide CGTA75. La quantité adsorbée maximale de BPA sur l'adsorbant traité est 4,2 fois plus importante que sur l'adsorbant naturel et le temps de demi-adsorption correspondant est de 3/10 fois plus court. Cette performance de l'adsorbant traité est liée à l'augmentation du volume des pores (9,2 fois plus élevé) et de la surface spécifique (4,4 fois plus élevée). Ainsi, la barrière de diffusion qui empêche le passage des molécules de BPA est facilement surmonté. De plus, l'application des modèles fractals aux données expérimentales obtenues pour l'adsorption sur l'adsorbant naturel a permis de déduire une valeur alpha égale à 0, les modèles fractals de Weibull et de Hill se confondent donc avec les modèles classiques du pseudo-second ordre et pseudo-premier ordre, respectivement. En effet, avant le traitement à l'acide, nous pouvons supposer que la surface de cet adsorbant est homogène, et dans ce cas, les modèles classiques sont parfaitement adaptés pour simuler les données cinétiques (Brouers., 2014).

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

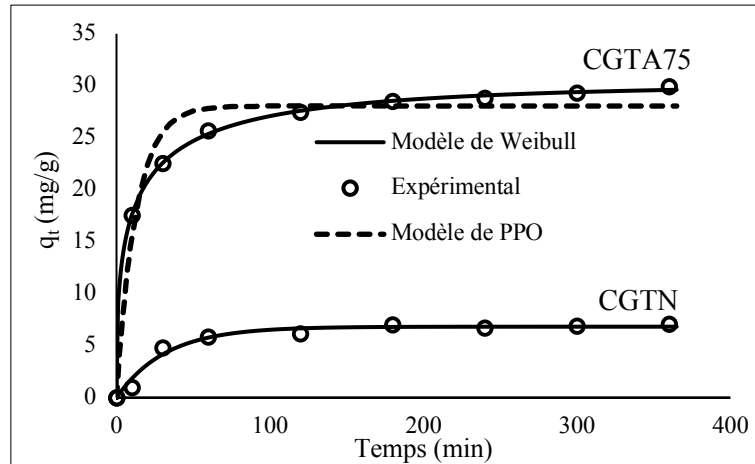


Figure V.13 : Représentation des allures obtenues par l'application des modèles cinétiques classiques PPO et cinétique fractal de Weibull aux données d'adsorption du BPA sur les CGTN et CGTA75, (Conditions : $[BPA]_0$: 50mg/L, masse : 1,5g/L, pH : 2, $T=25^\circ\text{C}$).

Tableau IV.2. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classique et fractal à différentes concentrations initiales de BPA.

- **Modèles cinétiques classiques**

Modèles	Paramètres	Concentration initiale du BPA (mg/L)				
		25	50	75	100	125
	q_e exp (mg/g)	15,2632	29,9248	42,9574	53,7343	63,7343
	$t_{0,5}$ exp (min)	5,6	7,5	7,4	8,1	8,8
PPO	q_e (mg/g)	14,0397	28,0493	41,1763	51,0404	59,2516
	K_1 (1/min)	0,1463	0,0803	0,0813	0,0694	0,0570
	$t_{0,5}$ (min)	4,7	8,6	8,5	10,0	12,2
	R^2	0,9701	0,9678	0,9763	0,9682	0,9404
	ARE (%)	0,4038	0,5031	0,4220	0,5290	0,7559
	RMSE (%)	0,8728	1,8539	2,3271	3,3892	5,4958
PSO	q_e (mg/g)	14,5838	29,719	43,5184	54,314	63,6471
	k_2 (g/mg min)	0,0182	0,0043	0,0030	0,0020	0,0014
	$t_{0,5}$ (min)	3,8	7,9	7,6	9,2	11,6
	R^2	0,9885	0,9956	0,9984	0,9961	0,9838
	ARE (%)	0,2777	0,1780	0,1090	0,1820	0,3886
	RMSE (%)	0,5421	0,6787	0,6073	1,1699	2,8310

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

• Modèles cinétiques Fractal

Modèles	Paramètres	Concentration initiale du BPA (mg/L)				
		25	50	75	100	125
	q_e exp (mg/g)	15,2632	29,9248	42,9574	53,7343	63,7343
	$t_{0,5}$ exp (min)	5,6	7,5	7,4	8,1	8,8
Weibull	q_e (mg/g)	66,0000	30,2553	43,1313	54,7155	72,4644
	T	>>	14,0	12,6	16,6	39,0
	A	0	0,4138	0,4812	0,453	0,3518
	$t_{0,5}$ (min)	>>	5,8	5,9	7,4	13,8
	R^2	0,9819	0,9996	0,9998	0,9996	0,9994
	ARE (%)	0,6498	0,0454	0,0247	0,0398	0,0591
	RMSE (%)	0,2181	0,2395	0,2287	0,4197	0,6318
Hill	q_e (mg/g)	64	32,3037	45,0877	58,4639	86,379
	T	>>	7,7	7,2	9,4	29,1
	A	0	0,6344	0,7864	0,6843	0,4293
	$t_{0,5}$ (min)	>>	7,7	7,2	9,4	29,1
	R^2	0,9987	0,9997	0,9997	0,9997	0,9993
	ARE (%)	0,0851	0,0404	0,0473	0,0433	0,0679
	RMSE (%)	0,2182	0,2031	0,3183	0,4062	0,7092
F-PPO	q_e (mg/g)	75,1286	30,2553	43,1313	54,7155	72,4644
	K_{1f} (1/min ^(1-h))	0,0120	0,1387	0,1424	0,1268	0,0969
	H	0,9074	0,5862	0,5188	0,5470	0,6482
	$t_{0,5}$ (min)	>>	5,8	5,9	7,4	13,8
	R^2	0,9987	0,9996	0,9998	0,9996	0,9994
	ARE (%)	0,0855	0,0454	0,0247	0,0398	0,0591
	RMSE (%)	0,2181	0,2395	0,2287	0,4197	0,6318
F-PSO	q_e (mg/g)	110,399	32,3037	45,0877	58,4639	86,3791
	K_{2f} (g/mg min ^(1-h))	0,0001	0,0054	0,0037	0,0025	0,0012
	H	0,9030	0,3656	0,2136	0,3157	0,5707
	$t_{0,5}$ (min)	>>	7,7	7,2	9,4	29,1
	R^2	0,9932	0,9730	0,9987	0,9969	0,9918
	ARE (%)	4,4274	3,7950	2,5555	1,4419	0,9662
	RMSE (%)	0,2181	0,2031	0,3183	0,4062	0,7092

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Tableau IV.3: Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classiques et fractals à différentes masses d'adsorbant CGTA75.

- **Modèles cinétiques classiques**

Modèles	Paramètres	Masse d'adsorbant (g/L)			
		0,5	1	1,5	2
	q_e exp (mg/g)	59,3985	39,1353	29,9248	22,6316
	$t_{0,5}$ exp (min)	16,5	8,5	7,5	5,4
PPO	q_e (mg/g)	54,0347	36,4220	28,0493	21,8038
	K_1 (1/min)	0,0361	0,0660	0,0803	0,1437
	$t_{0,5}$ (min)	19,2	10,5	8,6	4,8
	R^2	0,9497	0,9491	0,9678	0,9874
	ARE (%)	0,7699	0,6847	0,5031	0,2546
	RMSE (%)	23,3391	9,5002	3,4369	0,7645
PSO	q_e (mg/g)	59,1357	38,9552	29,7190	22,5445
	k_2 (g/mg min)	0,0009	0,0026	0,0043	0,0126
	$t_{0,5}$ (min)	19,0	10,0	7,9	3,5
	R^2	0,9843	0,9879	0,9956	0,9985
	ARE (%)	0,4315	0,3312	0,1780	0,0897
	RMSE (%)	2,6121	1,4918	0,6787	0,3054

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

• Modèles cinétiques fractals

		Masse d'adsorbant CGTA75 (g/L)			
Modèles	Paramètres	0,5	1	1,5	2
	q_e exp (mg/g)	59,3985	39,1353	29,9248	22,6316
	$t_{0,5}$ exp (min)	16,5	8,5	7,5	5,4
Weibull	q_e (mg/g)	67,9712	42,4336	30,2553	22,6732
	T	67,7	26,0	14,0	4,0
	A	0,4113	0,3627	0,4138	0,3537
	$t_{0,5}$ (min)	27,8	9,5	5,8	1,4
	R^2	0,9990	0,9990	0,9996	0,9993
	ARE (%)	0,0742	0,0712	0,0454	0,0509
	RMSE (%)	0,7533	0,4984	0,2395	0,2354
Hill	q_e (mg/g)	82,6845	48,2244	32,3037	23,2823
	T	57,2	15,9	7,7	2,4
	A	0,4887	0,4776	0,6344	0,6864
	$t_{0,5}$ (min)	57,2	15,9	7,7	2,4
	R^2	0,9991	0,9990	0,9997	0,9994
	ARE (%)	0,0678	0,0683	0,0404	0,0451
	RMSE (%)	0,7200	0,5075	0,2031	0,2162
F-PPO	q_e (mg/g)	67,9712	42,4336	30,2553	22,6732
	K_{1f} ($1/\text{min}^{(1-h)}$)	0,0727	0,1112	0,1387	0,2162
	H	0,5887	0,6373	0,5862	0,6463
	$t_{0,5}$ (min)	27,8	9,5	5,8	1,4
	R^2	0,9990	0,9990	0,9996	0,9993
	ARE (%)	0,0742	0,0712	0,0454	0,0509
	RMSE (%)	0,7533	0,4984	0,2395	0,2354
F-PSO	q_e (mg/g)	82,6845	48,2244	32,3037	23,2823
	K_{2f} (g/mg $\text{min}^{(1-h)}$)	0,0008	0,0026	0,0054	0,0162
	h	0,5113	0,5224	0,3656	0,3136
	$t_{0,5}$ (min)	57,2	15,9	7,7	2,4
	R^2	0,9991	0,9776	0,9947	0,9683
	ARE (%)	0,0678	3,0004	2,1930	1,8639
	RMSE (%)	0,7200	0,5075	0,2031	0,2162

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Tableau IV.4. Paramètres et erreurs des modèles cinétiques classiques et fractals à différents pH initiaux de la solution.

- **Modèles cinétiques classiques**

		pH			
Modèles	Paramètres	2	3	5	7
	q_e exp (mg/g)	29,9248	27,3580	23,8718	22,5867
	$t_{0,5}$ exp (min)	7,6	8,7	5,5	5,6
PPO	q_e (mg/g)	28,0493	26,5686	23,8784	22,5036
	K_1 (1/min)	0,08027	0,06513	0,12069	0,12382
	$t_{0,5}$ (min)	8,6	10,6	5,7	5,6
	R^2	0,9678	0,9777	0,9808	0,9878
	ARE (%)	0,5031	0,4515	0,3195	0,2192
	RMSE (%)	1,8539	1,4842	1,1905	0,8909
PSO	q_e	29,7190	28,2686	24,8750	23,3327
	K_2 (g/mg min)	0,0043	0,0036	0,0087	0,0102
	$t_{0,5}$ (min)	7,9	9,7	4,6	4,2
	R^2	0,9956	0,9986	0,9963	0,9964
	ARE (%)	0,1780	0,1127	0,1601	0,1497
	RMSE (%)	0,6787	0,3737	0,5204	0,4840

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

• Modèles cinétiques fractals

Modèles	Paramètres	pH			
		2	3	5	7
	q_e exp (mg/g)	29,9248	27,3580	23,8718	22,5866
	$t_{0,5}$ exp (min)	7,6	8,7	5,5	5,6
Weibull	q_e (mg/g)	30,2553	27,6631	24,801	22,9315
	T	14,0313	16,3181	6,5185	6,5049
	A	0,4138	0,5453	0,4185	0,5197
	$t_{0,5}$ (min)	5,8	8,3	2,7	3,2
	R^2	0,9996	0,9997	0,9976	0,9970
	ARE (%)	0,0454	0,0376	0,1103	0,1361
	RMSE (%)	0,2395	0,1869	0,4930	0,5189
Hill	q_e (mg/g)	32,3037	28,956	25,5368	23,3327
	τ	7,7025	9,636	3,8095	4,2059
	α	0,6344	0,8638	0,7672	1
	$t_{0,5}$ (min)	7,7	9,6	3,8	4,2
	R^2	0,9997	0,9992	0,9972	0,9964
	ARE (%)	0,0404	0,0762	0,1195	0,1497
	RMSE (%)	0,2031	0,3231	0,5361	0,5727
F-PPO	q_e (mg/g)	30,2553	27,6631	24,8010	22,9315
	K_{1f} ($1/\text{min}^{(1-h)}$)	0,1387	0,1190	0,1910	0,1964
	h	0,5862	0,4548	0,5815	0,4803
	$t_{0,5}$ (min)	5,8	8,3	2,7	3,2
	R^2	0,9996	0,9997	0,9976	0,9970
	ARE (%)	0,0454	0,0376	0,1103	0,1361
	RMSE (%)	0,2395	0,1869	0,4930	0,5189
F-PSO	q_e	32,3037	28,956	25,5368	23,331
	K_{2f} (g/mg $\text{min}^{(1-h)}$)	0,0054	0,0042	0,0108	0,0102
	h	0,3656	0,1362	0,2328	0,0000
	$t_{0,5}$ (min)	7,7025	9,6360	3,8095	4,2071
	R^2	0,9997	0,9992	0,9972	0,9964
	ARE (%)	0,0404	0,0762	0,1195	0,1498
	RMSE (%)	0,2031	0,3231	0,5361	0,5727

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Tableau IV.5: Valeurs des diffusivités, des erreurs d'ajustement et des coefficients de corrélation R^2 des modèles Vermeulen et Fractal Vermeulen.

Paramètres			Modèle de Vermeulen				Modèle Fractal Vermeulen				
pH	m_s (g/L)	C_0 (mg/L)	$D_v \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	RMSE (%)	R^2	ARE (%)	$D_{vf} \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	h	RMSE (%)	R^2	ARE (%)
2	1,5	25	1,945	0,0822	0,9665	0,6250	11,707	0,63	0,0203	0,9968	0,1300
2	1,5	50	1,133	0,0506	0,9869	0,3998	4,046	0,40	0,0086	0,9995	0,0586
2	1,5	75	1,305	0,0342	0,9933	0,2577	3,454	0,31	0,0058	0,9998	0,0347
2	1,5	100	1,050	0,0404	0,9906	0,3069	2,943	0,32	0,0088	0,9995	0,0538
2	1,5	125	0,740	0,0571	0,9801	0,4641	2,492	0,33	0,0185	0,9978	0,1317
2	0,5	50	0,447	0,0488	0,9873	0,4808	1,236	0,25	0,0176	0,9978	0,1185
2	1	50	0,862	0,0574	0,9804	0,4435	3,033	0,36	0,0166	0,9981	0,1197
2	1,5	50	1,133	0,0506	0,9869	0,3998	4,046	0,40	0,0086	0,9995	0,0586
2	2	50	2,606	0,0411	0,9907	0,2812	10,550	0,52	0,0100	0,9993	0,0556
2	1,5	50	1,133	0,05060	0,9869	0,3998	4,046	0,40	0,0086	0,9995	0,0586
3	1,5	50	1,114	0,02239	0,9966	0,1563	2,052	0,19	0,0068	0,9997	0,0400
5	1,5	50	2,477	0,03834	0,9893	0,2683	5,782	0,32	0,0313	0,9959	0,1528
7	1,5	50	2,583	0,02761	0,9942	0,1724	4,847	0,24	0,0235	0,9969	0,1347

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Tableau IV.6: Valeurs des diffusivités intraparticulaires de l'adsorbant traité CGTA75 et des coefficients de transfert de masse dans le film liquide.

Paramètres		Transfère de masse dans le Film (m/s)			Diffusivité (m ² /s)		D _m /D _{app}	Biot
pH	m _s (g/L)	C ₀ (mg/L)	k _{MW}	k _{FS} *10 ⁻⁶	D _{app} *10 ⁻¹²	D _{st}		
		25	1,9522	3,6531	2,0458	0,9412	288	68
		50	1,2108	2,3304	1,5275	0,7299	386	58
	1.5	75	1,1707	2,1912	1,5481	0,7779	380	58
		100	0,9124	1,8846	1,4144	0,6965	416	52
2		125	0,7237	1,7904	1,3018	0,5962	452	48
	0,5		1,1602	2,9343	0,6943	0,4190	848	61
	1		1,2144	2,8244	1,3478	0,6475	437	50
	1,5		1,2108	2,3304	1,5275	0,7299	386	58
	2		1,6330	2,6956	2,1215	1,0391	278	74
2		50	1,2108	2,3304	1,5074	0,7299	391	59
3			0,9546	1,7580	1,3168	0,7079	447	58
5	1,5		1,0852	2,5892	2,0830	1,0281	283	48
7			0,9788	2,4122	2,0458	1,0453	288	46

IV.8. Étude des isothermes d'adsorption par application de différents modèles, classiques et fractals

Plusieurs modèles théoriques d'isothermes ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Chaque modèle tient compte de plusieurs facteurs qui peuvent intervenir lors des interactions adsorbant-adsorbé. Dans ce contexte, nous avons étudié cinq modèles classiques connus et largement utilisés dans l'adsorption en milieux aqueux : modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) et le modèle de Jovanović. Comme nous avons aussi étudiés quatre modèles d'isothermes fractales : le modèle général de Brouers-Sotolongo (GBS) (a,b,c), le modèle de Brouers - Gaspard (BG), ceux de Hill-Sips (HS) et de Brouers-Sotolongo (BS).

Cette étude vise à trouver des modèles capables de décrire avec précision les résultats expérimentaux d'adsorption, de préciser les paramètres qui peuvent être déterminés et de comprendre le comportement du BPA lors du processus d'adsorption. Les données expérimentales à l'équilibre des différentes concentrations initiales (C_e et q_e) sont d'abord traitées avec les équations non linéaires (cf : chapitre I, partie II) afin de déterminer les paramètres des modèles et les isothermes sont élaborées à partir des valeurs déterminées. Les isothermes sont illustrées sur la figure II.2 et figure II.3 de l'annexe II pour les isothermes classiques et fractals, respectivement. Les résultats des coefficients de corrélation ainsi que les constantes, les erreurs relatives moyennes (ARE) et les erreurs quadratiques moyennes (RMSE) de chaque modèle sont rassemblées dans le tableau IV.7. Le modèle qui simule le mieux les résultats expérimentaux et celui qui a un coefficient de corrélation (R^2 élevé et des erreurs relatives (ARE) et quadratiques (RMSE) moyennes faibles.

Les résultats de cette étude ont montré que, d'une part:

- L'application du modèle de Langmuir nous a permis de déterminer le facteur de séparation de (R_L) qui définit l'état du processus d'adsorption, s'il est irréversible ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 0$) ou défavorable ($R_L = 1$). Les valeurs de R_L varient de 0,299 à 0,827 dans l'intervalle des concentrations de 25-125 mg/L, cela confirme la favorabilité du processus d'adsorption du BPA sur les CGTA75 (Balarak., 2016, Foo et Hameed., 2010).
- Le modèle de Freundlich nous a permis de déterminer le paramètre n_F qui donne une indication sur l'efficacité de l'adsorption. Le résultat est $1 < n_F < 2$, ce qui indique que l'adsorption du BPA sur CGTA75 est favorable (Balarak., 2016, Foo et Hameed., 2010).

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

- Le modèle de Temkin permet de déterminer la nature du processus d'adsorption. La constante b nous informe la réaction d'adsorption est endothermique, si $b < 1$ J/mol, ou exothermique si $b > 1$ J/mol. La valeur obtenue est : $b = 20,237$ J/mol ; ce qui suggère que l'adsorption du BPA sur CGTA75 est de nature exothermique (Balarak., 2016, Foo et Hameed., 2010).
- La valeur de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) du modèle D-R indique le type d'adsorption : chimique si $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ et physique si $E < 8 \text{ kJ/mol}$. Dans ce cas, l'énergie d'adsorption est $E = 0,36$ kJ/mol suggère la nature physique du processus d'adsorption du BPA sur CGTA75 (Foo et Hameed., 2010, Karoui et al., 2020).
- Les paramètres du modèle de Jovanović ont la même signification physique que dans le modèle de Langmuir. En effet, l'équation de Jovanović est une approximation pour l'adsorption monocouche non localisée, sans interactions latérales sur une surface solide homogène. Comme les résultats montrent, les modèles de Jovanović et de Langmuir ayant les mêmes hypothèses, pourraient expliquer de manière acceptable la favorabilité de l'adsorption du BPA sur CGTA75 (Karoui et al., 2020).

D'autre part, les modèles d'isothermes stochastiques sont adaptés pour décrire des systèmes très hétérogènes et complexes. Ils sont basés sur un modèle de distribution de l'énergie d'adsorption.

- Selon Brouers et Al-Musawi., 2015, l'hétérogénéité d'un matériau peut provenir de sa composition chimique, c'est-à-dire, causée par la diversité des groupes fonctionnels superficiels. Comme, elle peut être liée à diverses morphologies, formes, tailles de pores ainsi qu'aux fissures et creux d'un matériau (Brouers et Marquez-Montesino., 2016).
- Dans cette étude nous avons ajusté les données expérimentales par plusieurs modèles stochastiques afin de déterminer la nature de la surface de notre adsorbant, par conséquent, les ajustements des différents modèles ont été faits avec $c = 0, 0,5$ et 1 . Toutefois, en faisant varier a , b et c pendant l'ajustement, l'isotherme d'adsorption de BPA sur CGTA75 a été correctement reflétée par le modèle isotherme HS ($c = 1$). Cette étude considère que le fait que $c = 1$ indique que la surface de l'adsorbant est supposée être constituée d'un nombre fini de sites actifs de différentes énergies d'adsorption (Brouers et Al-Musawi., 2015, Karoui et al., 2020). En revanche, le paramètre (a) décrit les propriétés fractales d'un système non uniforme et ses mécanismes d'adsorption, alors que le paramètre (c) est lié à l'agglomération sur la surface de l'adsorbant ; Il donne une

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

idée du degré d'hétérogénéité de la surface de l'adsorbat. En outre, les paramètres (c) et (a) étaient inversement proportionnels au paramètre d'échelle (b), de plus, la valeur élevée du paramètre (a) ($a \geq 1$) nous confirme la grande hétérogénéité de la surface CGTA75 (Brouers et Al-Musawi., 2015, Kesraoui et al., 2017).

L'étude des différents modèles d'isothermes d'adsorption type classique et fractal a montré que le modèle HS est plus adéquat, comme le prouve les valeurs de $R^2 > 0,999$, $RMSE < 0,8$ et $ARE < 0,05$. Tandis que $a = 1,2 > 1$ est approprié pour une adsorption initiale rapide également à plus d'une molécule adsorbée par site actif, il donne la mesure des propriétés d'échelle (fractale) de la surface de l'adsorbant.

Tableau IV.7 : Les valeurs des paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption, les erreurs d'ajustement et le coefficient de détermination correspondante.

a. Modèles isothermes classiques

Modèles isothermes	Paramètres	Valeurs	RMSE (%)	ARE (%)	R^2
Temkin	b (J/mol)	20,2375	0,8676	0,0937	0,9985
	K_T (L/g)	0,7518			
	q_{mL} (mg/g)	88,9451			
Langmuir	K_L (L:mg)	0,08207	0,9575	0,1313	0,9979
	R_L	0,299 – 0,827			
	K_F				
Freundlich	(mg/g) (L/g) ⁿ	11,7899	0,9786	0,4861	0,9692
	n_F	1,98			
Dubinin-Radushkevich (D-R)	q_{mD-R} (mg/g)	57,7855	7,5238	0,9788	0,9056
	B_{D-R}	3,7 E-06			
	E (KJ/mol)	0,367			
	q_{mJ} (mg/g)	66,0573			
Jovanović	K_J (L/mg)	0,975	0,8955	0,0809	0,9978

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

b. Modèles isothermes fractals

Modèles isotherms	q_{\max} (mg/g)	$C_e 0,5$ (mg/L)	a	b	c	RMSE (%)	ARE (%)	R^2
General Brouers-Sotolongo (GBS)	106,7490	18,07	1,4	8,7	3,4	0,8738	0,0451	0,9995
modèle Brouers Gaspard (GB)	73,1083	8,36	1,1	10,0	0,5	0,9039	0,0632	0,9975
Brouers-Sotolongo (BS)	67,2558	7,44	1,0	10,9	0,0	1,1990	0,1019	0,9981
Hill- Sips (HS)	79,1344	9,48	1,2	9,5	1,0	0,7604	0,0458	0,9992

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

IV.9. Conclusion

Les coquilles des graines de tournesol, un sous-produit agricole, très répandus ont été utilisées comme matériaux adsorbants, à l'état naturel et après traitement acide. L'étude préliminaire nous a permis de sélectionner l'adsorbant le plus efficace, en l'occurrence les CGTA75. La caractérisation morphologique et structurale a montré que les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, porosité et fonctions de surface) ont été améliorées suite au traitement acide.

L'étude des équilibres d'adsorption du BPA sur CGTA75 a été menée pour déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent d'obtenir le meilleur rendement d'adsorption.

L'analyse des modèles de cinétiques et d'isothermes d'adsorption a révélé que les modèles classiques, qui supposent des constantes cinétiques et des diffusivités invariables dans le temps, ne sont pas adaptées à la simulation de l'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75.

Ce qui nous a mené appliqué les modèles fractals (modèle cinétique de Hill et modèle isotherme de Hill-Sips) valables pour des processus hétérogènes à diffusion limitée. En effet, l'application des modèles cinétiques basés sur le transfert de masse a permis, d'une part, de constater que le processus d'adsorption était contrôlé par le transfert de masse externe aux premiers stades (valeur moyenne du coefficient de transfert de masse d'environ 10^{-5} cm/s) et par la diffusion intra-particulaire aux stades ultérieurs (valeur moyenne de D_{app} d'environ 10^{-8} m²/s). D'autre part, l'ajustement des modèles d'isothermes classiques de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont montré que l'adsorption du BPA sur l'adsorbant CGTA75 est favorable. Par ailleurs, les modèles d'isothermes fractals ont montrés que la surface de l'adsorbant est supposée être constituée d'un nombre fini de sites actifs de différentes énergies d'adsorption.

Enfin, cette étude a montré que le matériau (CGTA75) préparé à partir les coquilles des grains de tournesol est un adsorbant efficace pour l'élimination du BPA, facile à préparer et bon marché. En outre, l'utilisation des coquilles des graines de tournesol apportera une valeur économique supplémentaire et contribuera à réduire le cout de l'élimination des déchets solides agricoles et de fournir un adsorbant alternatif à bas cout au charbon actif commercial.

IV.10. Références

A

Ahsan, Md.A., Islam, Md.T., Hernandez, C., Kim, H., Lin, Y., Curry, M.L., Gardea-Torresdey, J., Noveron, J.C. (2018). Adsorptive Removal of Sulfamethoxazole and Bisphenol A from Contaminated Water using Functionalized Carbonaceous Material Derived from Tea Leaves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **6**, 4215-4225.

Ahsan, Md.A., Islam, Md.T, Hernandez, C., Castro, E., Katla, S.K., Kim, H., Lin, Y., Curry, M.L., Gardea-Torresdey, J., Noveron, J.C. (2018). Biomass conversion of saw dust to a functionalized carbonaceous materials for the removal of Tetracycline, Sulfamethoxazole and Bisphenol A from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **6**, 4329-4338.

B

Balarak D. (2016). Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies on Bisphenol A Adsorption using Barley husk. *International Journal of ChemTech Research*. **9**, 681-690.

Balarak, D., Mostafapour, F.K., Lee, S.M., Jeon, C. (2019). Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Applied Chemistry for Engineering*. **30** : 3, 316-323.

Balsamo, M., Montagnaro, F. (2015). Fractal-like Vermeulen kinetic equation for the description of diffusion-controlled adsorption dynamics. *Journal of Physical Chemistry C*. **119**, 8781-8785.

Bhatnagar, A., Anastopoulos, I. (2017). Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*. **168**, 885-902.

Brouers, F., Al-Musawi, T.J. (2015). On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. *Journal of Molecular Liquids*. **212**, 46-51.

Brouers, F., Marquez-Montesino, F. (2016). Dubinin isotherms versus the Brouers–Sotolongo family isotherms: A case study. *Adsorption Science & Technology*. **34**, 552-564.

D

Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y. Chen Y., Zhang, X., Gao, F., Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*. **211**, 235-253.

Dehghani, M.H., Ghadermazi, M., Bhatnagar, A., Sadighara, P., Jahed-Khaniki, G., Heibati, B., McKay, G. (2016). Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **4**, 2647-2655.

Do, D.D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Series on Chemical Engineering. Australia, 2.

E

ECHA. Bisphenol A. (2018). <https://echa.europa.eu/hot-topics/bisphenol-a>.

EFSA. No Consumer Health Risk from Bisphenol A Exposure. (2015).

El Messaoudi, N., El Khomri, M., Bentahar, S., Dbik, A., Lacherai, A., Bakiz, B. (2016). Evaluation of performance of chemically treated date stones: Application for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **67**, 244-253.

European commission. New Safety Requirements for Toys. (2014).

F

Foo, KY., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *International Journal of Chemical Engineering*. **156**, 2-10.

G

Girgis, B. S., Khalil, L.B., Tawfik, T.A.M. (1994). Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **61**, 87-92.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Girish, C. R., Murty, V.R. (2016). Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using Lantana camara, Forest Waste. International Journal of Chemical Engineering. 1-11.

Guo, J., Xu, W.S., Chen, Y.L., Lua, A.C. (2005). Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. Journal of Colloid and Interface Science. **281**, 285-291.

Gupta, V.K., Agarwal, S., Sadegh, H., Ali, G.A.M., Bharti, A.K., Makhlof, A.S.H. (2017). Facile route synthesis of novel graphene oxide-β-cyclodextrin nanocomposite and its application as adsorbent for removal of toxic bisphenol A from the aqueous phase. Journal of molecular liquids. **237**, 66-472.

H

Hacıosmanoğlu, G.G., Doğruel, T., Genç, S., Oner, E.T., Can, Z.S. (2019). Adsorptive removal of bisphenol A from aqueous solutions using phosphonated levan. Journal of Hazardous Materials. **374**, 43-49.

Han, W., Luo, L., Zhang, L. (2012). Adsorption of bisphenol A on lignin: effects of solution chemistry. International Journal of Environmental Science and Technology. **9**, 543-548.

Hong, Y.S., Kim, G.I., Zhang, J.X., Ri, C.J., Son, G.C., Kim, B.S., Paek, M.U., Kim, I.H., Rim, H.M., Liu, B.S. (2017). Which model should be selected to analyze the experimental data among many adsorption kinetic models?, ChemRxiv.

Hu, X., Xue, Y., Long, L., Zhang, K. (2018). Characteristics and batch experiments of acid- and alkali-modified corncob biomass for nitrate removal from aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research. **25**, 19932-19940.

Hu, Y., Zhua, Q., Yana, X., Liao, C., Jiang, G. (2019). Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review. Environmental Research. **178**, 108732.

I

Islam, M.D.T., Saenz-Arana, R., Hernandez, C., Guinto, T., Ahsan, M.D.A., Kim, H., Lin, Y., Alvarado-Tenorio, B., Noveron, J.C. (2018). Adsorption of methylene blue and

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

tetracycline onto biomass-based material prepared by sulfuric acid reflux. RSC Advances. **8**, 32545.

J

Jawad, A.H., Razuan, R., Appaturi, J.N., Wilson, L.D. (2019). Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H₂SO₄ activation. Surfaces and Interfaces. **16**, 76-84.

Juola, R., Runtti, H., Kangas, T., Hu, T., Romar, H., Tuomikoski, S. (2018). Bisphenol A removal from water by biomass-based carbon: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. Environmental Technology. 41.

K

Kamgaing, T., Doungmo, G., Tchieno, F.M.M., Kouonang, J.J.G, Mbadcam, K.J. (2017). Kinetic and isotherm studies of bisphenol A adsorption onto orange albedo (*Citrus sinensis*): Sorption mechanisms based on the main albedo components vitamin C, flavones glycosides and carotenoids. Journal of Environmental Science and Health, Part A. **0**, 1-13.

Karoui, S., Arfi, R.B., Mougine, K., Ghorbal, A., Assadi, A.A, Amrane, A. (2020). Synthesis of novel biocomposite powder for simultaneous removal of hazardous ciprofloxacin and methylene blue: Central composite design, kinetic and isotherm studies using Brouers-Sotolongo family models. Journal of Hazardous Materials. **337**, 121675.

Karimaian, K. A., Amrane, A., Kazemian, H., Panahi, R., Zarrabi, M. (2013). Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. Applied Surface Science. **284**,419-431.

Kesraoui, A., Selmi, T., Seffen, M., Brouers, F. (2017). Influence of alternating current on the adsorption of indigo carmine. Environmental Science and Pollution Research. **24**, 9940-9950.

Krishni, R.R., Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2014). Food cannery effluent, pineapple peel as an effective low-cost biosorbent for removing cationic dye from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment. **52**, 6096-6103.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

L

Lazim, Z.M., Hadibarata, T., Puteh, M.H., Yusop, Z. (2015). Adsorption Characteristics of Bisphenol A onto Low-Cost Modified Phyto-Waste Material in Aqueous Solution. *Water Air Soil Pollut.* **226**: 34, 1-11.

O

Ojo, T.A., Ojedokun, A.T., Bello, O.S. (2017). Functionalization of Powdered Walnut Shell with Orthophosphoric Acid for Congo Red Dye Removal. *Particulate Science and Technology.* **37**, 74-85.

P

Park, H.S., Koduru, J.R., Choo, K.H., Lee, B.W. (2015). Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. *Journal of Hazardous Materials.* **286**, 315-324.

Phatthanakittiphong, T., Seo, G.T. (2016). Characteristic Evaluation of Graphene Oxide for Bisphenol A Adsorption in Aqueous Solution. *Nanomaterials.* **6**, 128, 1-17.

Q

Qureshi, U.A., Hameed, B.H., Ahmed, M.J. (2020). Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review. *Journal of Water Process Engineering.* **38**, 101380.

S

Shi, S., Lv, J., Liu, Q., Nan, F., Liu, X., Xie, S., Feng, J. (2020). Robust Taguchi Optimization of Activated Carbon Preparation from *Phragmites australis* for Bisphenol A adsorption. *Environmental Engineering Science.* **37**, 337-345.

Stavrinou, A., Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D. (2018). Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* **6**, 6958-6970.

Sudhakar, P., Mall, I.D., Srivastava, V.C. (2015). Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon-A comparative study. *Desalination and Water Treatment.* **57**, 1-10.

Chapitre IV : Adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées

Supong, A., Bhomick, P.C., Baruah, M., Pongener, C., Sinha, U.B., Sinha, D. (2019). Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. **13**, 100159.

T

Tan, K.L., Hameed, B.H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **000**, 1-24.

Tsai, W.T., Lai, C.W., Su, T.Y. (2006). Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials B*. **134**, 169-175.

U

U.S. EPA Bisphenol A Action Plan. (2010).

W

Wakkal, M., Khiari, B., Zagrouba, F. (2019). Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: Equilibrium modelling, thermodynamics and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **96**, 439-452.

Wang, J., Xu, W., Ren, J., Liu, X., Lu, G., Wang, Y. (2011). Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid, green chemistry. **13**, 2678-2681.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V. 1. Introduction

Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) est un polluant organique appartenant à la famille des composés phénoliques. Il a été commercialisé comme agent de réduction de poids dans les années 1930. Cependant, sa toxicité pour les yeux humains (cataracte) et le risque de décès par exposition orale sont actuellement reconnus et déclaré par plusieurs agence " United states environmental protection agency" (State., 1998, USEPA., 2015). Comme le 2,4-DNP est un composé nitro-aromatique, des explosions de poussière de 2,4-DNP sont possibles si le composé existe sous forme de poudre ou de granulés ou est mélangé à l'air (Kwak et al., 2020). Par conséquent, les critères de qualité de l'eau contaminée par le 2,4-DNP pour la protection de la santé humaine ont été établis à 400 µg/L (State., 1998) et 300 µg/L (USEPA., 2015). L'identification des dangers du 2,4-DNP a également été menée et reconnue par différentes agences en Europe "European chemicals agency" (ECHA., 2019) et aux États-Unis "Agency for Toxic Substances and Disease Registry" (ÉU ; ATSDR., 2019). Le 2,4-DNP est utilisé comme agent de préservation du bois et comme pesticide, ses rejets dans les écosystèmes aquatiques par des voies directes ou indirectes cause effectivement d'énormes nuisances (Kwak et al., 2020).

Comme mentionné dans la littérature, l'élimination des polluants organiques présents dans des effluents aqueux peut s'effectuer par diverses techniques. Entre autres, la méthode d'adsorption sur des adsorbants à base de déchets agricoles lignocellulosiques est considérée comme une méthode de choix pour l'adsorption de divers polluants (Yu et al., 2020, Dai et al., 2019).

Dans le but de valoriser un déchet solide répandu localement, en l'occurrence les noyaux de dattes, nous avons préparé un charbon actif pour l'utiliser comme matériau adsorbant. Ensuite, nous avons caractérisé le CA préparé par diverses techniques pour déterminer ses caractéristiques physico-chimiques, structurales et morphologiques.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le procédé d'adsorption du 2,4-DNP dans des effluents liquides et déterminer les paramètres opératoires les plus influents qui assurent une capacité d'adsorption maximale.

Afin de déterminer la cinétique du système "2,4-DNP-CA", nous avons exploités les résultats des équilibres d'adsorption à l'aide des modèles classiques de cinétique ; le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO) et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Et afin de comprendre son mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et la

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

nature de l'interaction surface-soluté, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Par ailleurs, nous avons mené une étude thermodynamique pour déterminer la nature et la faisabilité du processus d'adsorption du 2,4-DNP sur le CA préparé.

Enfin, nous avons comparé les caractéristiques et l'efficacité du CA préparé pour l'adsorption du 2,4-DNP avec les résultats d'autres travaux rapportés dans la littérature.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V.2. Préparation et caractérisation du charbon actif

V.2.1. Préparation et collection des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes sont récupérés à partir des déchets agricoles. Tout d'abord, ils sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau du robinet pour éliminer les poussières et les impuretés jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, puis rincés à l'eau distillée. Après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, ils sont concassés au mortier, broyés et enfin tamisés à un diamètre $\leq 0,5$ mm.

V.2.2. Préparation du charbon actif à partir les noyaux de dattes

Pour préparer notre adsorbant, on s'était inspiré de quelques travaux rapportés dans la littérature sur la préparation de charbons activés à partir de diverses biomasses (Ajmani et al., 2020, Duan et al., 2019, Spagnoli et al., 2017, Saygılı et Güzel., 2016, Hu et al., 2009). En effet, nous avons choisi la méthode d'activation chimique au chlorure de zinc.

Le charbon actif est préparé à partir des noyaux de dattes en deux étapes. Premièrement, dans un erlenmeyer, 15g de $ZnCl_2$ ont été dissous dans 150 ml d'eau distillée. A cette solution, sont ajoutés 10 g de poudre de noyaux de dattes préparée (fraction $\leq 0,5$ mm). Le mélange a été maintenu sous agitation au reflux (85 °C) pendant 2 heures, puis déshydraté dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. En seconde étape, le matériau imprégné sec a été placé dans un creuset en céramique et pyrolysé à 550°C sous un flux d'azote pendant 2 h. La vitesse de chauffe du four étant de 10 °C/min. Après refroidissement, le mélange a été lavé à chaud à environ 90°C avec une solution HCl (3M) sous reflux pendant 30 min puis filtré. Finalement, lavé à l'eau distillée chaude plusieurs fois, jusqu'à ce que le pH du filtrat devienne neutre. Le charbon actif obtenu, noté CA, a été séché à 105 °C et conservé dans un flacon scellé.

V.2.3. Caractérisation du charbon actif

V.2.3. a) Méthode de déplacement des liquides et pH_{PCZ}

Les différentes caractéristiques physicochimiques telles que la densité apparente, la densité réelle, la porosité, le volume poreux et le pH_{PCZ} du CA ont été déterminées. Elles sont illustrées dans le tableau V.1.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Tableau V.1 : Caractéristiques physicochimiques du CA.

Paramètres	Valeurs
Densité apparente (g/cm ³)	0,328
Densité réelle (g/cm ³)	3,832
Volume poreux (cm ³ /g)	2,479
Porosité (%)	91,4
pH _{PCZ}	3,98

Ces résultats montrent clairement que le charbon actif préparé à partir des ND présente des caractéristiques très intéressantes ; une porosité de 91,4 % et un volume poreux de 2,479 cm³/g. Ces caractéristiques permettent à ce matériau d'avoir une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis de divers polluants.

À titre de comparaison, Khelaifia et al., 2016, ont déterminé un volume poreux total de 0,02 cm³/g et un pH_{PCZ} de 5 pour les noyaux de dattes brute. Cela, nous mène à conclure que la surface des noyaux de dattes a été significativement développée après l'activation chimique au ZnCl₂. Des résultats similaires ont été déterminés par Ajmani et al., 2020, Belhamdi et al., 2016 et Duan et al., 2019 lors de la préparation de charbons activés à partir de de fruits de phanera vahlii, de noyaux de dattes et des épis de maïs.

V.2.3. b) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Afin d'étudier la morphologie de la surface du CA préparé, l'analyse MEB a été utilisée. L'image obtenue est montré sur la figure V.1.

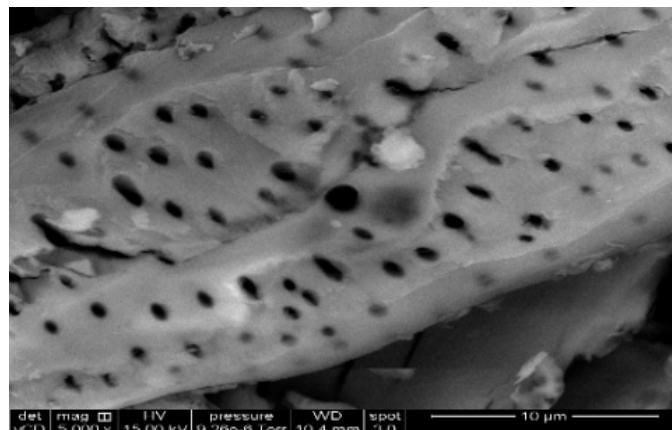


Figure V.1 : Image du CA (10 μ m).

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

L'image obtenue montre clairement que le CA présente une structure poreuse irrégulière, avec des cavités plus ou moins homogènes. Ces dernières, résulteraient effectivement de l'évaporation des matières volatile, lors du processus d'activation, laissant des espaces précédemment occupés. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats déterminés par la méthode de déplacement des liquides. Par conséquent, le CA préparé a un potentiel intéressant en tant qu'adsorbant pour le 2,4-DNP.

V.2.3. c) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse qualitative des groupes fonctionnels superficiels du charbon actif préparé ont été identifiés grâce à l'IRTF. Le spectre a été enregistré dans le domaine de 4000 – 450 cm^{-1} comme illustré sur la figure V.2.

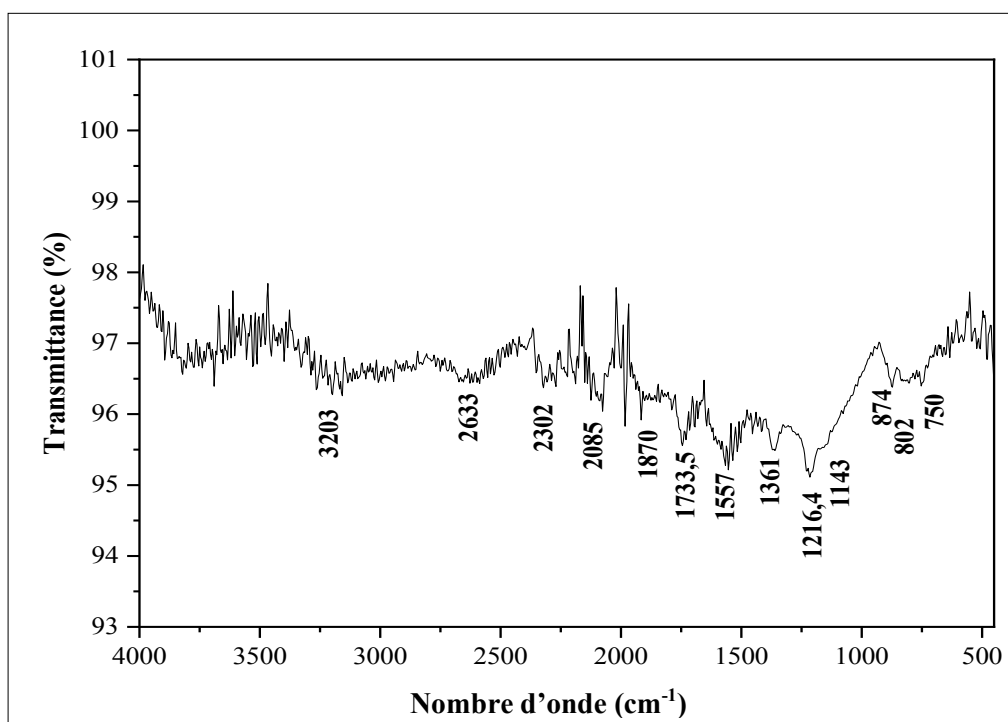


Figure V.2 : Spectre infrarouge du CA.

Le spectre IRFT du CA est composé de plusieurs bandes d'absorption. Les plus importantes sont :

- Une large bande d'absorption apparaît à environ 3200 cm^{-1} ; elle est attribuée aux vibrations d'étirement du groupe hydroxyle (O–H) (Belhamid et al., 2016, Spagnoli et al., 2017).

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

- Des faibles bandes sont détectés aux alentours de 2633, 2302 et 2085 cm^{-1} . Elles pourraient être causés par la vibration de flexion et d'étirement de la liaison C–H. Ces bandes ont diminué en intensité lors de l'activation avec ZnCl_2 , ce qui indique l'aromaticité accrue des carbones (Spagnoli et al., 2017).
- Sur le spectre apparait bien une bande à environ 1870 cm^{-1} et une autre à 1733 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations d'allongement de groupes carboxyles et carbonyles. Par contre, la bande qui apparait à 1557 cm^{-1} , elle correspond en effet, aux carbones aromatiques (Saygılı et Güzel., 2016).
- Tandis que, la bande forte observée à 1361 cm^{-1} est due à une vibration d'étirement du groupe $-\text{CH}_3$ (Belhamid et al., 2016).
- Une bande de vibration est détectée à 1216 cm^{-1} , elle est probablement dû à la vibration de flexion des groupes carboxyliques (Saygılı et Güzel., 2016).
- Un épaulement vers 1143 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement du C–O (Belhamid et al., 2016).
- Des faibles bandes sont observés à 874, 802 et 750 cm^{-1} . elles pourraient être liés à vibration de déformation de la liaison C–H des dérivés benzénique (Khelaifia et al., 2016 Saygılı et Güzel., 2016).

Il faut noté que la présence des groupes fonctionnels comme le carboxyle, le carbonyle, l'hydroxyle, etc., sont des sites d'adsorption privilégiés pour plusieurs polluants (Belhamid et al., 2016).

V.3. Expérience d'adsorption

L'adsorption du 2,4-DNP a été étudiée sur le CA préparé à partir de noyaux de dattes. Les expériences d'adsorption du 2,4-DNP ont été tout d'abord effectuées à différentes valeurs de concentration (65 -170 mg/L) du 2,4-DNP pendant un temps de contact de 180 min. Afin de déterminer le temps d'équilibre et de suivre la cinétique d'adsorption, des prélèvements ont été effectués à intervalles de temps bien déterminés.

Une fois que le temps d'équilibre a été déterminé, les essais d'adsorption ont été effectués en variant les conditions opératoires comme suit : la masse du CA (0,1 - 1 g/L), le pH (2 - 10) et la température (25 - 45 °C) pendant 180 min.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Tous les essais d'adsorption du 2,4-DNP ont été effectués en variant un seul paramètre à la fois, les autres paramètres sont maintenus constants. En outre, les essais ont été réalisés en introduisant une quantité bien déterminée de CA dans un erlenmeyer contenant 250 mL d'une solution du 2,4-DNP à la concentration souhaitée. La même procédure que les études précédentes a été appliquée.

Les équations des courbes d'étalonnages ainsi que les longueurs d'onde maximales à différent pH sont données dans l'annexe III.

V.4. Étude des différents effets des paramètres de l'adsorption

V.4.1. Étude de l'effet de la concentration initiale du 2,4-DNP et détermination du temps de contact adsorbant-adsorbant

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du 2,4-DNP par le CA a été évaluée dans un intervalle de concentrations compris entre 65 et 170 mg/L à la température ambiante et un temps de contact adsorbant-adsorbant de 180 min. Les autres conditions opératoires ont été maintenues fixes ; masse de CA de 0,5 g/L et pH égal à 6. Les résultats des cinétiques d'adsorption de la quantité et du rendement d'adsorption du 2,4-DNP pour les différentes concentrations sont illustrés sur la figure V.3 (a) et (b), respectivement.

Ces résultats montrent que la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption évoluent rapidement durant les 60 premières minutes. Ce qui révèle que la majorité des molécules du 2,4-DNP sont fixées durant les premiers instant de contact adsorbant-adsorbant. Puis, un ralentissement a été observé jusqu'à 120 min. En effet, la variation du rendement et de la quantité d'adsorption ont été illustrées sous forme d'un palier indiquant la saturation des sites actifs d'adsorption du 2,4-DNP, ce qui indique que l'équilibre est atteint au bout de 120 min. Supong et al., 2020 et Thang et al., 2019 ont déterminé des temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-DNP sur un charbon actif à base de *Tithonia diversifolia* de 60 min, et sur un biochar préparé avec du fumier de poulet d'environ 60 à 120 min, respectivement.

Par ailleurs, les graphiques de la figure V.3 (a), montrent une augmentation de la quantité de 2,4-DNP adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale du CA de 114,86 mg/g à 185,09 mg/g pour des concentrations 65 mg/L et 170 mg/L, respectivement. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration du 2,4-DNP augmente, plus le nombre de molécules en solution augmente, impliquant une diffusion importante de ces dernières entre la phase aqueuse et la phase solide. Effectivement, la probabilité de collision

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

entre les molécules du 2,4-DNP et les sites actifs d'adsorption du CA est plus élevée (Khare et Kumar., 2012, Nthunya et al., 2019, Pan et al., 2016). Cependant, les résultats de la cinétique du rendement d'adsorption (figure V.3 (b)) montrent que—suite à l'augmentation de la concentration initiale du 2,4-DNP de 65 mg/L à 170 mg/L, le rendement d'adsorption diminue de 87,89 % à 54,38 %, respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du CA et les molécules du 2,4-DNP dans la solution est élevé, d'où, toutes les molécules du 2,4-DNP peuvent être retenues par le CA et éliminé totalement de la solution. Toutefois, dans le cas des concentrations élevées, la force d'entraînement due au gradient de concentration est plus forte et la quantité des molécules du 2,4-DNP adsorbée par unité de masse d'adsorbant est plus importante. Cela provoque une saturation de la surface du CA et donc une quantité de molécules de 2,4-DNP reste libre dans la solution, et se traduit par un rendement d'adsorption faible (Feng et al., 2015).

Un même phénomène a été signalé dans d'autres études, telle que l'adsorption de composés phénoliques sur un semi-coke activé (Gao et al., 2017), sur un charbon activé à base de Terminalia chebula (Khare et Kumar., 2012) et sur un biocomposite préparé avec du chitosane-carbone (Soni et al., 2017).

L'étude de l'effet de ces deux paramètres nous a permis de déterminer le temps d'équilibre optimal qui est 120 min et la concentration optimale de 65 mg/L pour poursuivre le reste de l'étude.

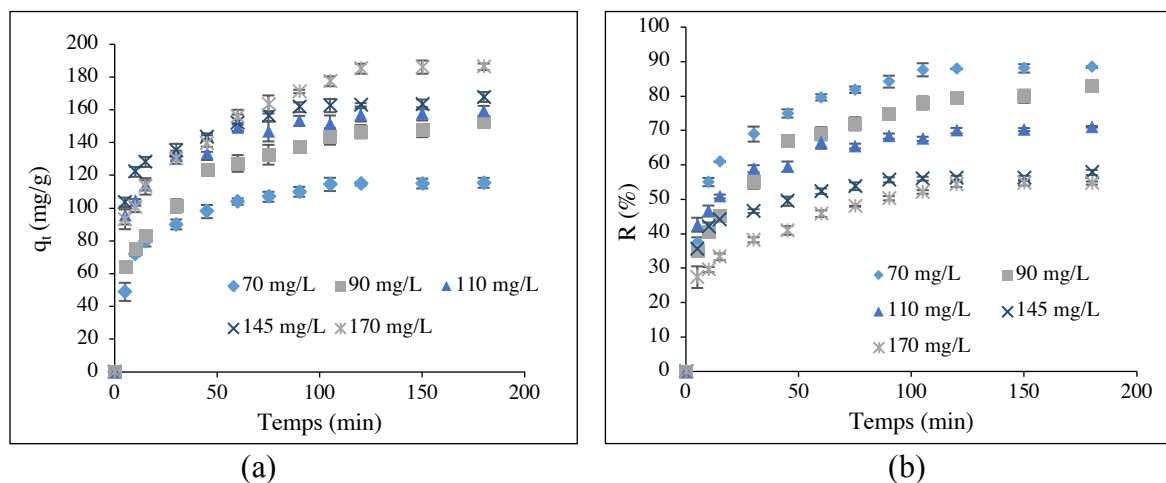


Figure V.3 : Évolution de, (a) la quantité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption du 2,4-DNP en termes de temps de contact et de concentration initiale du 2,4-DNP, (Conditions : masse du CA: 0,5 g/L, pH : 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

V.4.2. Étude de l'effet de la masse du CA

Dans le but d'optimiser la masse du CA pour une adsorption efficace du 2,4-DNP, une étude de l'influence de la masse du CA sur la quantité et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP a été réalisée. A cet effet, la masse du CA a été variée dans un intervalle de 0,1-1 g/L, tout en gardant la concentration de la solution du 2,4-DNP constante (65 mg/L). Tous les essais ont été effectués au temps d'équilibre (120 min) dans une solution de pH = 6, sous une vitesse d'agitation de 300 tr/min à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.4. Ces derniers montrent que la quantité adsorbée q_e (mg/g) diminue considérablement avec l'augmentation de la masse du CA. Pour des masses de 0,1 g/L et 0,7 g/L, les capacités d'adsorption du 2,4-DNP sont 404,09 mg/g et 88,7mg/g, respectivement. Tandis qu'à partir de 1 g/L, une légère diminution de la quantité d'adsorption à 63,14 mg/g a été remarquée. Cette diminution de la capacité de rétention du 2,4-DNP pourrait s'expliquer par la non saturation des sites actifs d'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés dans des études sur l'adsorption (Feng et al., 2015, Nthunya et al., 2019).

Bien que la quantité d'adsorption du 2,4-DNP diminue en fonction de l'augmentation de la masse du support (CA), le rendement d'adsorption augmente proportionnellement avec l'augmentation de cette dernière. Les résultats ont montré une augmentation remarquable de 65,21 % jusqu'à 93,88 % pour des masses de 0,1g/L et 1 g/L, respectivement. Cette dernière est suivie d'une légère augmentation jusqu'à 97,36 % pour une masse de 1 g/L. Ce comportement est dû à la disponibilité suffisante de site actif à des masses du CA plus élevé ce qui facilite la fixation des molécules du 2,4-DNP (Gao et al., 2017).

Par conséquent, la masse optimale déterminée à partir de cette étude est de 0,7 g/L.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

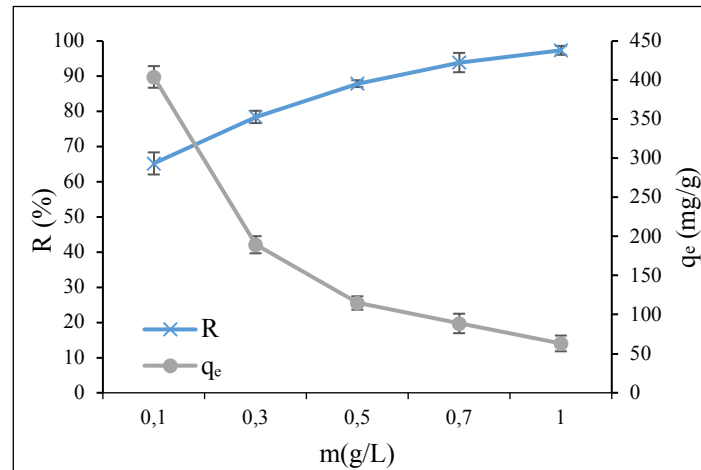


Figure V.4 : Evolution de la quantité d'adsorption et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de la masse du CA, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, pH 6,0, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

V.4.3. Étude de l'effet du pH

Le pH du milieu conditionne l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat. À cet effet, l'étude de l'effet du pH sur le comportement d'adsorption du système "2,4-DNP-CA" a été abordé dans un intervalle de pH allant de 2 à 10. La concentration initiale du 2,4-DNP a été fixée à 65 mg/L et la masse du CA à 0,7 g/L. Les essais d'adsorption ont été réalisés au temps d'équilibre (120 min) avec une vitesse d'agitation de 300 tr/min à température ambiante. Les résultats sont représentés sous forme de graphiques illustrés sur la figure V.5.

La quantité du 2,4-DNP retenue par le CA et le rendement d'adsorption des différentes solutions sont fortement liés à la valeur du pH initial de la solution. Par ailleurs, une augmentation spectaculaire de la quantité et du rendement d'adsorption de 22,56 mg/g et 23,74 % à 88,7 mg/g et 93,88 %, respectivement, ont été observés lors de l'augmentation du pH de 2 à 6. Cette augmentation progresse et atteint des valeurs maximales de 91,87 mg/g de quantité adsorbée, et de 97,78 % de rendement d'adsorption à pH=7. Au-delà, la capacité d'adsorption du 2,4-DNP diminue considérablement jusqu'à pH 10 avec des valeurs de la quantité et de rendement d'adsorption de 44,88 mg/g et 47,34%, respectivement.

Ces observations nous mène à conclure que le 2,4-DNP s'adsorbe facilement sur le CA préparé en milieu acide.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Effectivement, d'une part, le point de charge nulle étant de $pH_{PCZ} = 3,98$, lorsque le $pH < pH_{PCZ}$ la surface du CA est chargée positivement et lorsque le $pH > pH_{PCZ}$, elle est chargée négativement. De plus, la molécule du 2,4-DNP se transforme en anion phénolate lorsque $pH > pK_a = 4,09$, cela suggère que les interactions électrostatiques n'affectent pas l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA (Yang et Xing., 2010).

D'autre part, la molécule du 2,4-DNP à un cycle benzénique, aussi bien, la surface du charbon actif est riche en groupes fonctionnels hydroxyle et des groupes fonctionnels oxygénés, des interactions $\pi-\pi$ ou la liaison hydrogène peuvent donc être responsable de l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA. Dans l'interaction $\pi-\pi$, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur la surface du CA agissent comme des donneurs d'électrons et les anneaux aromatiques du polluant phénolique agissent comme des accepteurs d'électrons (Yang et Xing., 2010). D'où, l'augmentation du potentiel d'adsorption dispersive de la surface de l'adsorbant augmente la capacité d'adsorption sur la surface du CA (Mishra et al., 2019, Xing et al., 1994, Zeng et al., 2019). Toutefois, la liaison hydrogène peut avoir lieu par le partage d'électrons entre le CA et le 2,4-DNP. En outre, les groupes hydroxyles de surface du CA interagissent avec les groupes -OH et -NO₂ de l'adsorbat pour former des liaisons hydrogène à diverses positions, ce qui augmente la capacité d'adsorption (Kang et al., 2019, Mishra et al., 2019, Zeng et al., 2019).

Selon les deux dernières constatations, l'adsorption du 2,4-DNP sur la surface du CA peut être liée aux interactions $\pi-\pi$ et la liaison hydrogène.

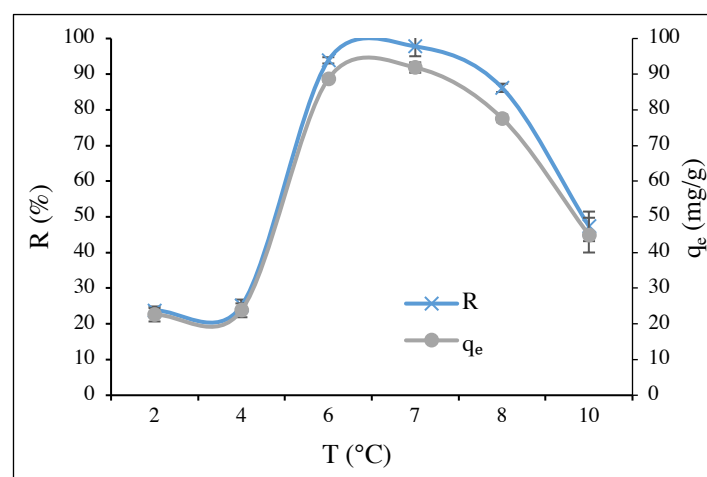


Figure V.5 : Evolution de la quantité et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de pH de la solution, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, masse du CA : 0,7 g/L, vitesse d'agitation : 300 tr/min à 25°C).

V.4.4. Étude de l'effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption du 2,4-DNP par le CA, trois températures (25, 35, 45 °C) ont été choisies. Le temps de contact adsorbant-adsorbat est maintenu à 120 min. Les autres paramètres ont été maintenus fixes ; concentration initiale du 2,4-DNP : 65 mg/L, masse de CA : 0,7 g/L et pH = 7. Les résultats de la quantité et le rendement d'adsorption obtenus à partir de cette étude sont présentés sur la figure V.6.

Cette dernière montre que l'élévation de la température n'a pas un effet considérable sur la quantité ou le rendement d'adsorption du 2,4-DNP. La capacité de rétention du 2,4-DNP diminue de 91,87 mg/g à 85,47 mg/g lorsqu'on augmente la température de 25 à 45°C. De même, le rendement d'adsorption diminue de 97,19 % à 92,16 % lors de l'accroissement de la température. Cette diminution serait probablement liée à la désactivation partielle de la surface du CA ou bien à la destruction de quelques sites actifs par rupture de leurs liaisons à la surface du CA. Toutefois, le résultat obtenu laisse penser que l'adsorption du 2,4-DNP par le CA semble être un phénomène exothermique (Miraboutalebi et al., 2017).

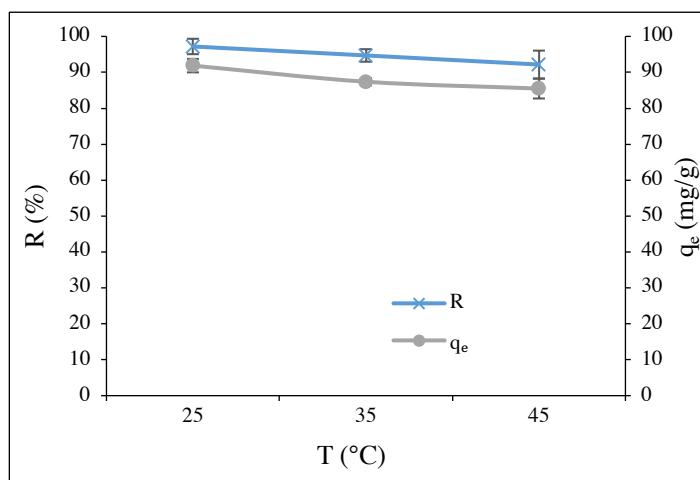


Figure V.6 : Evolution de la quantité et le rendement d'adsorption du 2,4-DNP à l'équilibre en termes de température de la solution, (Conditions : concentration du 2,4-DNP : 65 mg/L, masse du CA : 0,7 g/L, pH : 7. vitesse d'agitation : 300 tr/min).

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V.5. Étude cinétique et mécanisme d'adsorption par application des modèles classiques

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse du 2,4-DNP à la surface du CA et de clarifier son mécanisme d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été utilisés : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSP) et diffusion intraparticulaire. Cette étude a été réalisée à différentes concentrations initiales du 2,4-DNP pendant un temps de 180 min.

V.5.1. Modèles cinétiques pseudo premier-ordre et pseudo seconde-ordre

L'application de ces deux modèles a été réalisée sur cinq solutions de différentes concentrations du 2,4-DNP. Tous les tests ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats sont montrés sur la figure III.2, annexe III. Par ailleurs, les paramètres de ces deux modèles sont rassemblés dans le tableau V.2.

L'analyse des résultats montre que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre pour le modèle du pseudo-premier ordre sont considérablement inférieures aux valeurs expérimentales, par contre celles du modèle du pseudo seconde-ordre sont très proche pour toutes les concentrations étudiées. De plus, les coefficients de corrélations du modèle du pseudo second-ordre sont $R^2 \geq 0,995$ et plus élevés par rapport à ceux du modèle du pseudo-premier ordre. En revanche, afin d'évaluer l'exactitude et l'applicabilité des modèles, nous avons calculé l'erreur relative moyenne (ARE %) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE%). Les valeurs des ARE et RMSE déterminées varient entre 11,667 - 11,744% et 10,29 - 29,33%, respectivement, pour le modèle du pseudo-premier ordre et entre 3,16 - 7,78% et 2,06 - 4,19% pour le modèle pseudo-seconde. Par conséquent, nous pouvons affirmer que l'adsorption du 2,4-DNP suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Des profils similaires ont été observés dans l'étude de l'adsorption des composés phénoliques émergents et conventionnels sur des nano-flocons d'oxyde de graphène (Catherine et al., 2018), sur du charbon actif préparé à partir de *Typha orientalis* presl (Feng et al., 2015), sur un charbon actif et un biochar à base de la noix de coco (Hao et al., 2018) et sur un biochar préparé à partir de coquilles de fruits de pin (Mohammed et al., 2018).

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Tableau V.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du 2,4-DNP sur l'adsorbant selon les modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

[2,4-DNP] ₀ (mg/L)	65	90	115	145	170
q_e (exp) (mg/g)	114,86	146,67	156,94	163,06	185,09
Modèle PPO					
q ₁ (mg/g)	83,88	102,51	64,12	88,89	103,16
k ₁ (1/min)	0,039	0,029	0,027	0,043	0,022
R ²	0,854	0,962	0,925	0,918	0,963
ARE (%)	11,705	11,744	11,683	11,667	11,742
RMSE (%)	10,41	14,45	29,339	21,499	25,919
Modèle PSO					
q ₂ (mg/g)	121,95	161,29	163,93	172,41	200
k ₂ (g/ mg min)	0,94.10 ⁻³	0,45.10 ⁻³	0,9. 10 ⁻³	0,96. 10 ⁻³	0,39. 10 ⁻³
R ²	0,999	0,997	0,999	0,999	0,995
ARE (%)	3,162	5,377	4,237	5,0679	7,784
RMSE (%)	3,454	2,306	2,639	3,499	4,195

V.5.2. Modèle de diffusion intraparticulaire et mécanisme d'adsorption

L'un des modèles cinétiques largement utilisé pour décrire la cinétique et clarifier le mécanisme d'adsorption est le modèle de diffusion intraparticulaire. Selon ce modèle, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine, si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire doit être l'étape qui contrôle le taux d'adsorption (Mishra et al., 2019, Supong et al., 2020). Le tracé de $q_e = f(t^{1/2})$ pour les différentes concentrations est illustré sur la figure V.7. Les tracés résultants sont composés de trois segments de droite, cela nous mène à conclure que l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA se fait en trois étapes. La première étape passe par l'origine est attribuée au transfert des molécules du 2,4-DNP dans la solution vers la phase liquide située près de la surface du CA. La seconde est attribuée à la diffusion des molécules du 2,4-DNP à travers le film liquide entourant le grain de CA, et la troisième correspond à la diffusion des molécules du 2,4-DNP dans les pores des grains du CA. Selon les résultats obtenus, la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire K_1 est supérieure à K_2 , indiquant que la vitesse de diffusion intraparticulaire est devenue plus lente au stade final de

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

l'adsorption. Cette diminution de la vitesse de diffusion peut être résolue du blocage des pores et de la barrière répulsive stérique induite par la molécule du 2,4-DNP adsorbé sur la surface du CA. En outre, la diffusion intraparticulaire se considère la seule étape de contrôle de la vitesse si les tracés des deux portions linéaires passe par l'origine. Cependant dans nos résultat, les tracés linéaires ne passe pas par l'origine indiquant que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse.

Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de l'adsorption du phénol et du résorcinol sur différents charbons actifs (Sun et al., 2019) et l'adsorption du phénol et 2,4-DNP et par un charbon actif à base de *Tithonia diversifolia* (Supong et al., 2020).

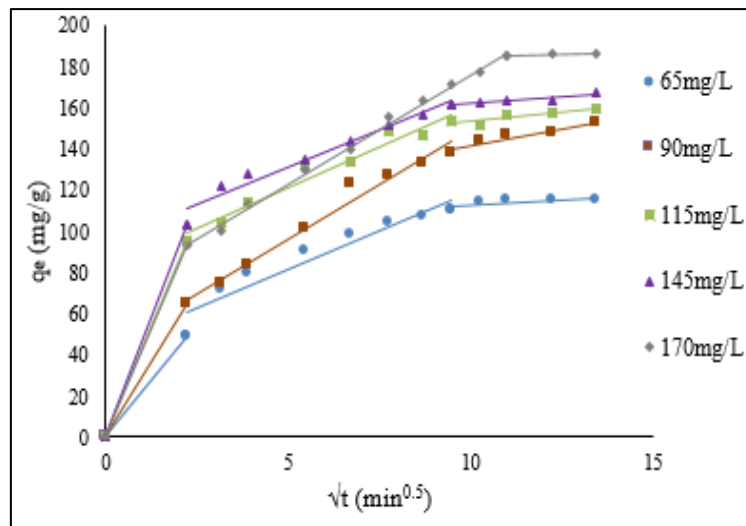


Figure V.7 : Représentation modèle cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du 2,4-DNP par le CA pour différentes concentrations à $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA selon le modèle Diffusion intraparticulaire.

[2,4-DNP] ₀ (mg/L)	65	90	115	145	170
q _e (exp) (mg/g)	114,86	146,67	156,94	163,06	185,09
K ₁ (mg/g min ^{0,5})	7,099	10,141	7,282	6,876	10,638
C ₁ (mg/g)	46,115	44,91	84,517	97,01	70,051
R ²	0,917	0,975	0,941	0,957	0,996
K ₂ (mg/g min ^{0,5})	0,287	2,543	2,099	1,509	0,481
C ₂ (mg/g)	111,61	117,86	131,75	146,53	179,84
R ²	0,957	0,901	0,763	0,756	0,882
ARE (%)	4,639	2,209	2,039	1,696	1,322
RMSE (%)	1,535	3,959	4,136	3,544	3,002

V.6. Étude des isothermes d'adsorption par application des modèles classiques

Les modèles d'isothermes d'adsorption, prenant en considération à la fois les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption, décrivent les mécanismes d'interaction des polluants et des matériaux adsorbants. Afin de mieux comprendre l'interaction du processus d'adsorption "2,4-DNP-CA", nous avons appliqué quatre modèles classiques très connus ; Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). La modélisation de ces derniers a été effectuée en corrélant les résultats expérimentaux à l'équilibre (C_e et q_e) aux modèles pour différentes concentrations initiales du 2,4-DNP variant de 65 à 170 mg/L. L'exploitation des résultats expérimentaux obtenus donne les représentations graphiques correspondantes au 2,4-DNP (figures III.3 dans l'annexe III). Les constantes et les coefficients de corrélations déduits ainsi que les erreurs relatives moyennes (ARE%) et quadratiques moyennes (RMSE%) calculées de ces isothermes sont rassemblés dans le tableau V.4.

Pour le modèle de Langmuir, le coefficient de corrélation est de R²=0,988, l'erreur relative moyenne (ARE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont égales à 3,92% et 4,59%, respectivement. Ces résultats sont nettement meilleures comparés à ceux obtenus par les modèles de Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Le modèle de Langmuir est donc le modèle qui simule le mieux les données expérimentales.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

En revanche, le facteur de séparation de ce modèle (R_L) définit l'état du processus d'adsorption ; si :

- $R_L > 1$, le processus est défavorable,
- $R_L = 0$, il est irréversible,
- $0 < R_L < 1$, il est favorable,
- $R_L = 1$, il est linéaire.

Les valeurs de R_L , dans la gamme de concentration étudiée, varient entre 0,299 (L/mg) et 0,827 (L/mg) ; ce qui indique que le 2,4-DNP est adsorbé dans un nombre fixe de sites actifs identiques formant une monocouche à la surface du CA et sans interactions adsorbat-adsorbat. La capacité d'adsorption maximale de 196,098 mg/g (Hamdaouia et Naffrechoux., 2007, Soni et al., 2017, Supong et al., 2020).

D'autre part, la constante de Freundlich (n_F) permet de déterminer l'efficacité de l'adsorption (Hamdaouia et Naffrechoux., 2007, Soni et al., 2017). La valeur de (n_F) calculé, dans ce cas, est supérieure à 1 ($n_F=5,03$). Cela indique que l'adsorption est favorable pour toutes les concentrations étudiées.

La constante b du modèle de Temkin indique la nature de la réaction d'adsorption ; endothermique si $b < 1$ J/mol ou exothermique si $b > 1$ J/mol (Hamdaouia et Naffrechoux., 2007, Soni et al., 2017). La valeur évaluée de b est de 29,412 J/mol ; elle suggère que l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA est de nature exothermique.

La valeur de l'énergie d'adsorption E (kJ/mol) de Dubinin-Radushkevich indique si le mécanisme d'adsorption est chimique ($8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$) ou physique ($E < 8 \text{ kJ/mol}$). Dans la présente étude, $E = 0,354 \text{ kJ/mol}$, cela suggère que les processus d'adsorption du 2,4-DNP sur le CA se déroule par un mécanisme physique (Mohammed et al., 2018, Soni et al., 2017).

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Tableau V.4 : paramètres des modèles isothermes d'adsorption.

Modèles des isothermes	Paramètres	Valeurs	R ²	ARE (%)	RMSE (%)
Langmuir	q _{mL} (mg/g)	196,078	0,988	3,92	4,59
	K _L (L/mg)	0,129			
	R _L	0,221 – 0,378			
Freundlich	K _F (mg/g) (L/g) ⁿ	76,172	0,809	7,67	6,81
	n _F	5,03			
Temkin	K _T (L/g)	1,754	0,835	4,29	4,54
	b (J/mol)	29,412			
Dubinin-Radushkevich	q _{mD-R} mg/g)	167,569	0,873	4,41	5,53
	B _{D-R}	4 E-6			
	Ea (kJ/mol)	0,354			

V.7. Étude thermodynamique

Afin d'identifier la nature de processus de l'adsorption des molécules du 2,4-DNP sur la surface du CA (endothermique ou exothermique et la spontanéité du processus), les données expérimentales obtenues de l'étude à différentes températures ont été utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que le changement d'énergie libre (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°). Ces paramètres sont liés à la constante thermodynamique (k_d). L'allure de l'évolution du logarithme de cette constante en fonction de l'inverse de la température est présentée sur la figure III.4 donnée dans l'annexe III. Les paramètres thermodynamiques déterminés sont rassemblés dans le tableau V.5.

Généralement, les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) comprises entre -20 kJ/mol et 0 kJ/mol suggèrent un processus de physisorption ; tandis que des valeurs en ΔG° compris entre -80 kJ/mol et -400 kJ/mol suggèrent un processus de chimisorption (Huang et al., 2014). Le changement d'énergie libre global au cours du processus d'adsorption était négatif pour les trois températures, ce qui correspond à un processus physique spontané d'adsorption du 2,4-DNP sur le CA. Lorsque la température augmente de 298 à 318 °K, l'amplitude du changement d'énergie libre passe à des valeurs moins négatives, ce qui suggère que l'adsorption est moins favorable à des températures plus élevées. La valeur négative du changement d'enthalpie (ΔH°) indique

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

que le processus d'adsorption est exothermique. Ces résultats sont en accord à ceux décrits précédemment (effet de la température). Par ailleurs, la valeur de ΔS° était aussi négative et presque constante, cela révèle que le processus d'adsorption a été facilité par une diminution du caractère aléatoire (Miraboutalebi et al., 2017).

Des résultats similaires ont été déterminés dans l'adsorption du phénol sur un biochar préparé à partir de coquilles de fruits de pin (Mohammed et al., 2018), adsorption du phénol et du résorcinol sur des charbons actifs oxydés à différents degrés (Sun et al., 2019) et dans l'étude d'adsorption du phénol et du 2,4-DNP sur un charbon actif à base de *Tithonia diversifolia* (Supong et al., 2020).

Tableau V.5 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système "2,4-DNP-CA".

T (°K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)	ΔH° (KJ/mol)
298	-8,783	-0,128	-46,943
308	-7,092	-0,129	
318	-6,231	-0,128	

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V.8 : Conclusion

L'étude de l'adsorption du 2,4-DNP par le CA a été menée en fonction de plusieurs paramètres physicochimiques afin d'optimiser les conditions opératoire pour optimiser sa capacité d'adsorption. Cette approche a été entamée dans le but de valoriser une biomasse locale, disponible, abondante, de bon marché pour une préparation d'un charbon actif de haute capacité d'élimination d'un polluant organique de haute toxicité, le 2,4-DNP en solution aqueuse.

D'une part, un CA de caractéristiques structurales très intéressantes a été développé par l'activation chimique à l'aide de chlorure de zinc.

D'autre part, l'étude d'adsorption du 2,4-DNP sur ce CA a montré, une cinétique d'adsorption rapide, et que le pH de la solution affecte la capacité d'adsorption d'une manière spectaculaire. En effet, une diminution ($\text{pH} < 6$) ou une augmentation ($\text{pH} \geq 7$) du pH défavorise l'adsorption du 2,4-DNP de façon remarquable. Cet effet est probablement lié aux interactions π - π et la liaison hydrogène entre la surface du CA et la molécule du 2,4-DNP. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour la modélisation de la cinétique de la mise en équilibre avec un coefficient de corrélation $R^2 \geq 0,995$ et une erreur relative moyenne $\text{ARE} \leq 7,784\%$ et une erreur quadratique moyenne $\text{RMSE} \leq 4,195\%$. En outre, l'application du modèle de diffusion intraparticulaire nous a permis de déterminer que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule phase de contrôle de la vitesse.

La modélisation des données expérimentales à l'équilibre nous a permis de déduire que le modèle de Langmuir simule bien les observations expérimentales avec une bonne corrélation pour l'adsorption du 2,4-DNP et une capacité d'adsorption maximale de 196,10 mg/g. Ce modèle a permis également de déduire que l'adsorption du 2,4-DNP sur la surface du CA se produisait en monocouche dans un nombre fixe de sites actifs identiques.

L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption du 2,4-DNP par le CA est spontané, de type physique et exothermique. L'adsorption est moins favorable à des températures élevées. Il se déroule de manière aléatoire. En conséquent, le charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes pourrait servir d'adsorbant approprié pour l'élimination du 2,4-dinitrophénol en solution aqueuse.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

V.9. Références

A

Ajmani, A., Patra, C., Subbiah, S., Narayanasamy, S. (2020). Packed bed column studies of hexavalent chromium adsorption by zinc chloride activated carbon synthesized from *Phanera vahlii* fruit biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **8**, 103825.

ATSDR. (2019). Toxicological Profile for Dinitrophenols. Draft for Public Comment.

B

Belhamdi, B., Merzougui, Z., Trari, M., Addoun, A. (2016). A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). *Journal of Applied Research and Technology*. **14**, 354-366.

C

Catherine, H.N., Ou, M.H., Manu, B., Shih, Y.H. (2018). Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on graphene oxide nanoflakes in water. *Science of the Total Environment*. **635**, 629-638.

D

Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*. **223**, 12-27.

Duan, X.L., Yuan, C.G., Jing, T.T., Yuan, X.D. (2019). Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. *Fuel*. **239**, 830-840.

E

ECHA. (2019). 2,4-dinitrophenol - Registration Dossier.

F

Feng, J., Qiao, K., Pei, L., Lv, J., Xie, S. (2015). Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions. *Ecological Engineering*. **84**, 209-217.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

G

Gao, X., Dai, Y., Zhang, Y., Fu, F. (2017). Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **102**, 142-150.

H

Hamdaouia, O., Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. **147**, 381-394.

Hang, K., Xing, B. (2010). Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase : Polanyi Theory and Its Application. *Chemical Reviws*. **110**, 5989-6008.

Hao, Z., Wang, C., Yan, Z., Jiang, H., Xu, H. (2018). Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water. *Chemosphere*. **211**, 962-969.

Hu, C., Zhou, J., He, S, Luo, Z., Cen, K. (2009). Effect of chemical activation of an activated carbon using zinc chloride on elemental mercury adsorption. *Fuel Processing Technology*. **90**, 812-817.

Huong, P.T., Lee, B.K., Kim, J., Lee, C.H. (2016). Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. *Materials and Design*. **101**, 210-217.

K

Kang, S., Kim, G.Y., Choe, J.K., Choi, Y.J. (2019). Effect of using powdered biochar and surfactant on desorption and biodegradability of phenanthrene sorbent to biochar. *Journal of Hazardous Materials*. **371**, 253-260

Khare, P., Kumar, A. (2012). Removal of phenol from aqueous solution using carbonized Terminalia chebula-activated carbon: process parametric optimization using conventional method and Taguchi's experimental design, adsorption kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Applied water science*. **2**, 317-326.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

Khelaifia, F.Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., Ziati, M. (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution : Thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **114**, 76-86.

Kwak, J.I., Kim, S.W., Kim, L., Cui, R., Lee, J., Kim, D., Chae, Y., An, Y.J. (2020). Determination of hazardous concentrations of 2,4-dinitrophenol in freshwater ecosystems based on species sensitivity distributions. *Aquatic Toxicology*. **228**, 105646.

M

Miraboutalebi, S.M., Nikouzad, S.K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G. (2017). Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. **6**, 191-202.

Mishra, S., Yadav, S.S., Rawat, S., Singh, J., Koduru, J.R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *Journal of Environmental Management*. **246**, 362-373.

Mohammed, N.A.S., Abu-Zurayk, R.A., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A.H. (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*. **226**, 377-385.

N

Nthunya, L.N., Gutierrez, L., Derese, S., Mamba, B.B, Verliefe, A.R., Mhlang, S.D. (2019). Adsorption of phenolic compounds by polyacrylonitrile nanofibre membranes: A pretreatment for the removal of hydrophobic bearing compounds from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **7**, 103254.

O

Olorundare, D.E., Msagati, T.A., RW Krause, R.W., Okonkwo, J.O., Mamba, B.B. (2015). Preparation and use of maize tassels' activated carbon for the adsorption of phenolic compounds in environmental waste water samples. *Environmental Science And Pollution Research*. **22**, 5780-5792.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

P

Pan, Y., Li, Z., Zhang, Z., Tong, X.S., Li, H., Jia, C.Z., Liu, B., Sun, C.Y., Yang L.Y., Chen, G.J. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolate framework-67. *Journal of Environmental Management*. **169**,167-173.

S

Saygılı, H., Güzel, F. (2016). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation : process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*. **113**, 995-1004.

Soni, U., Bajpai, J., Singh, S.K., Bajpai, A.K. (2017). Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for efficient removal of phenols from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*. **16**, 56-63.

Spagnoli, A.A., Giannakoudakis, D.A., Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*. **229**, 465-471.

Sun, J., Liu, X., Zhang, F., Zho, J., Wu, J., Alsaedi, A., Hayat, T., Li, J. (2019). Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. *Colloids and Surfaces A*. **563**, 22-30.

Supong, S., Bhomick, P.C., Karmaker, R., Ezung, S.L., Jamir, L., Sinha, U.B., Sinha, D. (2020). Experimental and theoretical insight into the adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol onto *Tithonia diversifolia* activated carbon. *Applied Surface Science*. **529**, 147046.

State, N.Y. (1998). Human Health Fact Sheet. 2,4-Dinitrophenol. Ambient Water Quality Value Based on Human Consumption of Fish. D.

T

Thang, P.Q., Jitae, K., Giang, B.L., Viet, N.M., Huong, P.T. (2019). Potential application of chicken manure biochar towards toxic phenol and 2, 4-dinitrophenol in wastewaters. *Journal of Environmental Management*. **251**, 109556.

Chapitre V : Adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes

U

USEPA. (2015). Update of Human Health Ambient Water Quality Criteria: 2,4-Dinitrophenol.

X

Xing, B., McGill, W.B., Dudas M.J., Maham, Y., Hepler, L. (1994). Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics, and polarity Environ. Science & Technology. **28**, 466-473.

Y

Yu, J., Feng, H., Tang, L., Pang, Y., Wang, J., Zou, J., Xie, Q., Liu, Y., Feng, C., Wang, J. (2020). Insight into the key factors in fast adsorption of organic pollutants by hierarchical porous biochar. Journal of Hazardous Materials. 123610.

Z

Zeng, T., Rene, E.R., Zhang, S., Lens, P.N.L., Koduru, J.R. (2019). Removal of selenate and cadmium by anaerobic granular sludge: EPS characterization and microbial community analysis. Process Safety and Environmental Protection. **126**, 150-159.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette présente étude, nous avons relevé le défi de préparer avec succès des adsorbants efficaces à base de déchets agricoles lignocellulosiques. Ceux-ci ont été utilisés dans le traitement des eaux chargées de polluants organiques. Les résultats essentiels obtenus peuvent être résumé comme suit :

- La caractérisation du CGTN (coquilles des graines de tournesol naturelles) a montré que ce matériau, à l'état naturel, possède des caractéristiques structurale et morphologique intéressantes. C'est un adsorbant efficace utilisé pour éliminer chlorure de méthylthioninium.
- Le même matériau a été utilisé, à l'état naturel (CGTN et après traitement chimique CGTA), dans l'adsorption du bisphénol A. Les résultats de la caractérisation ont montré que le traitement à l'acide a amélioré significativement les propriétés de surface. Par conséquent, sa capacité d'adsorption du bisphénol A a été améliorée de près de 70%.
- Un charbon actif à base de noyaux de dattes a été préparé par voie chimique, et ensuite caractérisé. Ce charbon a été utilisé dans le traitement d'échantillon chargé de 2,4-dinitrophénol. L'étude a démontré son efficacité vis-à-vis de l'adsorption de ce polluant.

Cette étude aura un impact positif certain sur l'environnement et l'économie nationale. D'une part, des déchets agricoles abondants sont valorisés par la production d'adsorbants efficaces à bas prix de revient. De l'autre, les adsorbants préparés sont utilisés dans le traitement des eaux polluées par certains composés organiques.

Afin de trouver des applications industrielles une étude complémentaire doit être menée. Cette étude devra couvrir les aspects suivants :

- Etendre l'application des adsorbants préparés (CGTN, CGTA et le charbon actif à base des noyaux de dattes) à l'élimination d'autres composés organiques et inorganiques : colorants anioniques, métaux lourds, résidus pharmaceutiques...etc.
- Etudier le traitement de mélanges contenant deux ou plusieurs polluants.
- Valider cette méthode de traitement sur des échantillons réels d'eaux polluées.



Annexes

Production scientifique

I. Publications scientifiques

I.1. Publication internationales

- 1) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Pazos, M., Sanroman, M.A., Bourouina-Bacha, S. (2020). "Equilibrium Study, Modeling and Optimization of Model Drug Adsorption Process by Sunflower Seed Shells". *Applied sciences*. **10**, 327.
- 2) **Hayoun B.**, Bourouina-Bacha, S., Pazos, M., Sanroman, M.A, Benkhennouche-Bouchene, H., Deflaoui, O., Hamaidi-Maouche, N., Bourouina, M. (2021). "Production of modified sunflowers seeds shells for the removal of bisphenol A". *RSC Advances*. **11**, 3516-3535.
- 3) Hayette Benkhennouche-Bouchene, Julien G Mahy, Stéphanie D Lambert, **Bahdja Hayoun**, Ourida Deflaoui, Mustapha Bourouina, Khaldoune Bachari, Adhya-Eddine Hamitouche, Saliha Bacha-Bourouina. (2021). "Statistical modeling and optimization of Escherichia coli growth parameters for the biological treatment of phenol". *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. **34**, 102016.
- 4) Ourida Deflaoui, Amel Boudjemaa, Beldjoudi Sabrina, **Bahdja Hayoun**, Mustapha Bourouina & Saliha Bourouina-Bacha. (2021). "Kinetic modeling and experimental study of photocatalytic process using graphene oxide/TiO₂ composites". A case for wastewater treatment under sunlight. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. **133**, 1141–1162.

I.2. Publication nationales

- 1) **Hayoun, B.**, Benkhelat, N., Bourouina, M ; Bourouina-Bacha, S (2021). "Removal of 2,4-Dinitrophenol by adsorption onto activated carbon prepared from date stones, Kinetic and isotherm studies". *Algerian Journal of Engineering Research*. **4 (2)**.

II. Communications scientifiques

II.1. Communications internationales

- 1) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of N.E.T in aqueous medium on an agricultural by-product". 3rd International Symposium on Materials and Sustainable Development, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 7-8 Novembre 2017.

Production scientifique

- 2) **Hayoun, B.**, Amra, S., Houari, S., Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Removal of Eriochrome Black T by adsorption onto spent coffee grounds". International Solid State Chemistry Conference, Monastir, Tunisie. 17-20 décembre 2017.
- 3) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Application of full factorial design in developing and optimizing an activated clay adsorbent for Eriochrome black (EBT) removal from water solution". 5^{èmes} journées du jeune chercheur, Université Salah Boubnider, Constantine 3, 23-24 avril 2018.
- 4) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent: kinetic and equilibrium studies". First International Workshop on Environmental Engineering, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, 16-17 Novembre 2019.
- 5) **Hayoun B.**, Benkhelat, N., Monkou, N., Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. " Kinetic and equilibrium studies of adsorption process of 2,4-Dinitrophenol onto activated carbon prepared from date stones". International Conference on Waste Treatment and Valorization, Université Salah Boubnider, Constantine 3, 26-27 November 2019.

II.2. Communications nationales

- 1) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Etude d'équilibres et de la cinétique d'adsorption d'un colorant basique en milieu aqueux sur les noyaux de nêfles". Durabilité au service de notre alimentation, Santé & Environnement, Université A-Mira, Béjaïa, 15-16 Janvier 2018.
- 2) **Hayoun, B.**, Terki, S., Messaoudi, H., Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Removal of azo dye from aqueous solution by adsorption onto activated clay. Part I : Kinetic study and adsorption isotherm". 8^{èmes} journées de Chimie, Ecole Militaire Polytechnique, Alger, 26-27 Mars 2019.
- 3) **Hayoun, B.**, Deflaoui, O., Terki, S., Messaoudi, H., Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Removal of azo dye from aqueous solution by adsorption onto activated clay. Part II : Response surface methodology approach". 8^{èmes} journées de Chimie, Ecole Militaire Polytechnique, Alger, 26-27 Mars 2019.
- 4) **Hayoun, B.**, Bourouina, M., Bourouina-Bacha, S. "Elimination d'un colorant cationique (BM) en solution aqueuse par adsorption sur un sous-produit agricole. Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences". Journées doctorales sur l'innovation et le transfert technologiques, Université A-Mira, Béjaïa, 15-16 juillet 2019.



Production scientifique

Annexes

Annexe I

Données supplémentaires sur l'adsorption du chlorure de méthylthioninium sur les coquilles des graines de tournesol naturelles.

I.1. Préparation de l'adsorbant



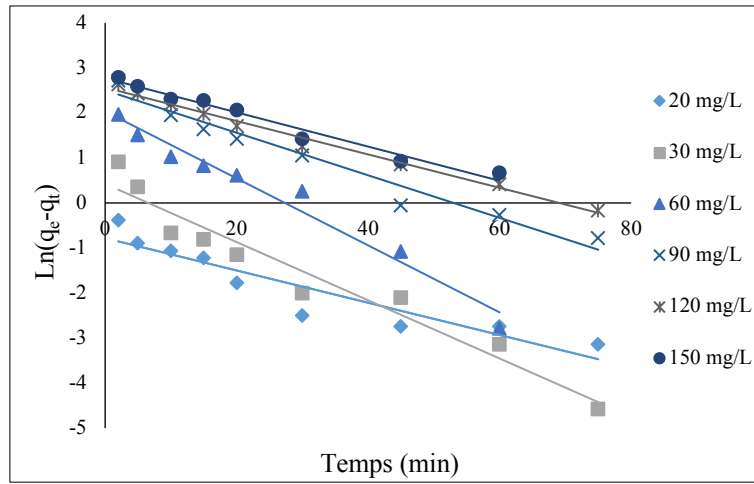
Figure I.1 : Coquilles des graines de tournesol naturelles, (a) avant et (b) après préparation comme adsorbant.

I.2. Étalonnage

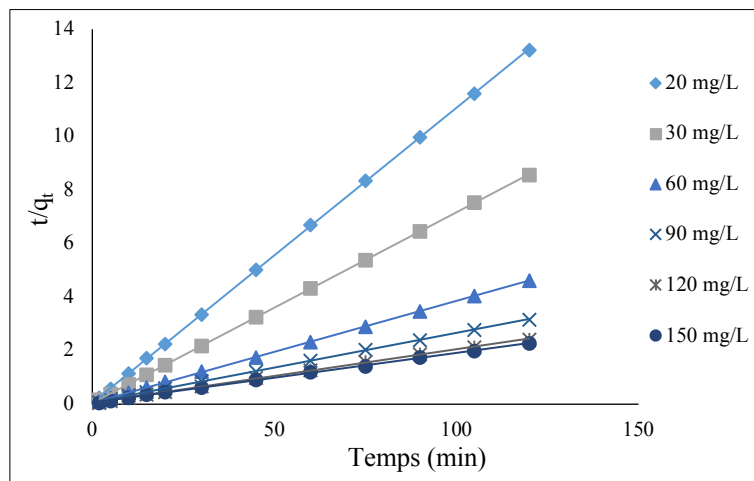
Tableau I.1 : longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et équation d'étalonnages des différents pH du CM.

pH	λ_{\max}	Equations
2	662	$Y=0,182 x+ 0,1216$
4	663	$Y=0,1912 x+ 0,0101$
6	663	$Y=0,1945 x+ 0,0306$
8	664	$Y=0,1842 x+ 0,1034$
10	664	$Y=0,1731 x+ 0,0886$
12	664	$Y=0,1776 x+ 0,0777$

I.3. Cinétique d'adsorption



(a)



(b)

Figure I.2 : Représentation des modèles cinétiques, (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du CM par les CGTN à T=25°C.

I.4. Isothermes d'adsorption

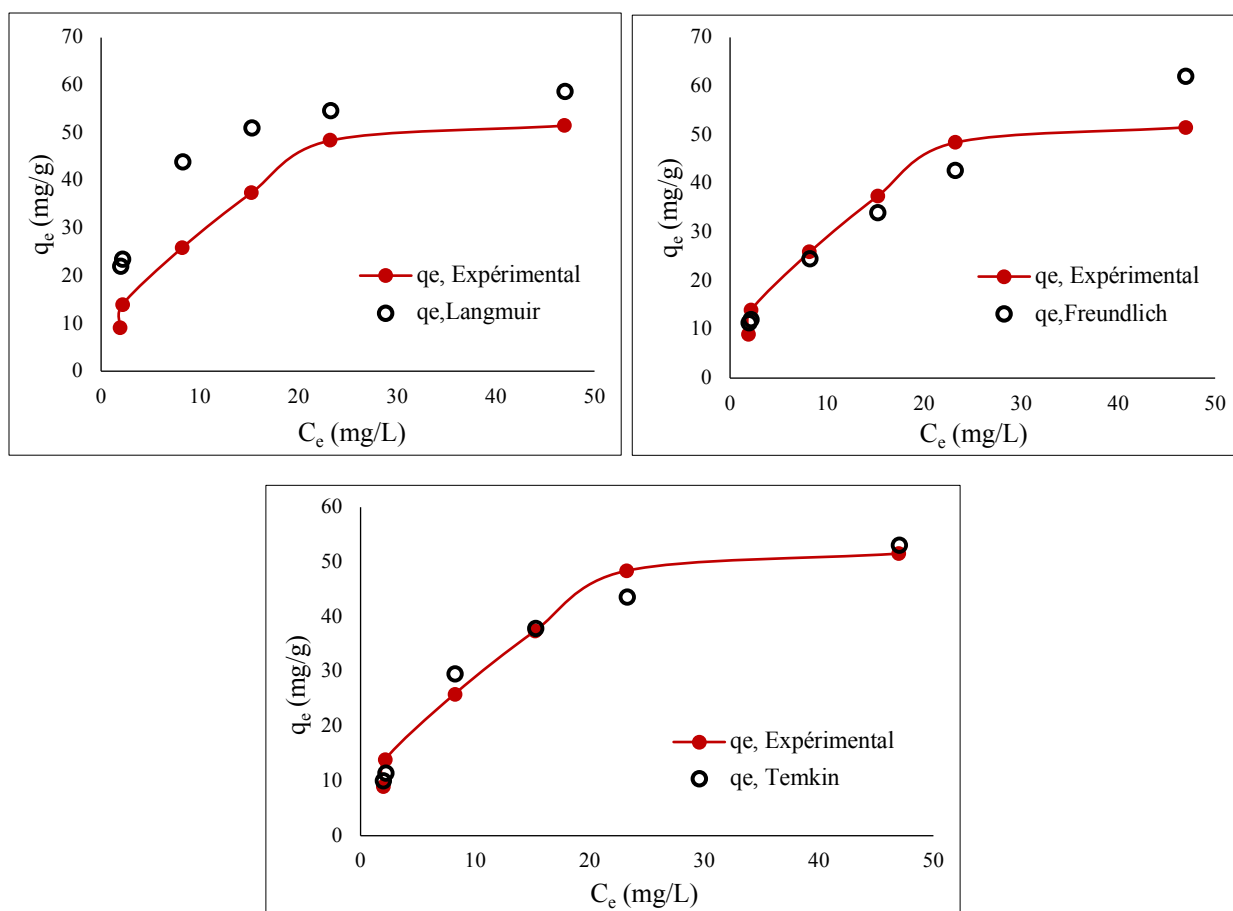


Figure I.3 : Représentation des isothermes d'adsorption du CM sur les CGTN à T=25°C.

I.5. Étude thermodynamique

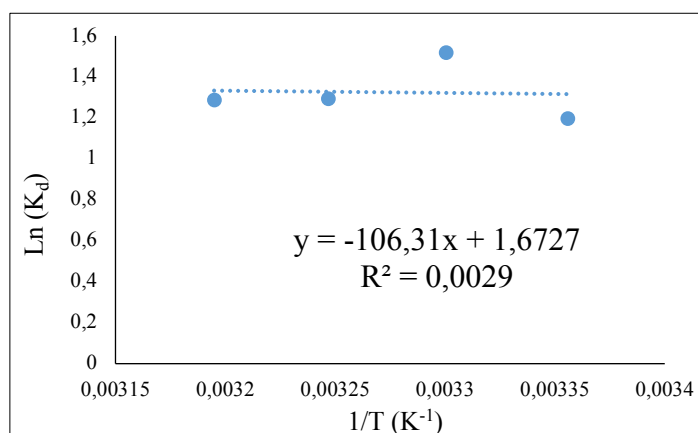


Figure I.4 : Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption du CM sur les CGTN à différentes températures.

Annexe II

Données supplémentaires sur l'adsorption du Bisphénol A sur les coquilles des graines de tournesol naturelles et traitées.

II.1. Préparation de l'adsorbant

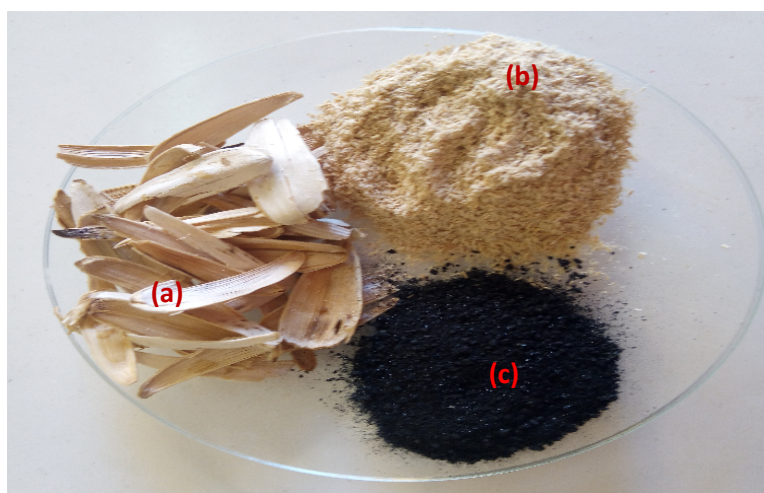


Figure II.1 : Coquilles des graines de tournesol, (a) avant, (b) après préparation de l'adsorbant naturel, et (c) après traitement chimique.

II.2. Étalonnage

Tableau II .1 : longueur d'onde maximal (λ_{\max}) et équation d'étalonnages des différents pH du BPA.

pH	λ_{\max}	Equations
2	275	$Y=0,0133 x+ 0,1238$
3	276	$Y=0,0136 x+ 0,0256$
5	276	$Y=0,013x+ 0,1145$
7	276	$Y=0,0125 x+ 0,1356$

II.3. Isothermes d'adsorption

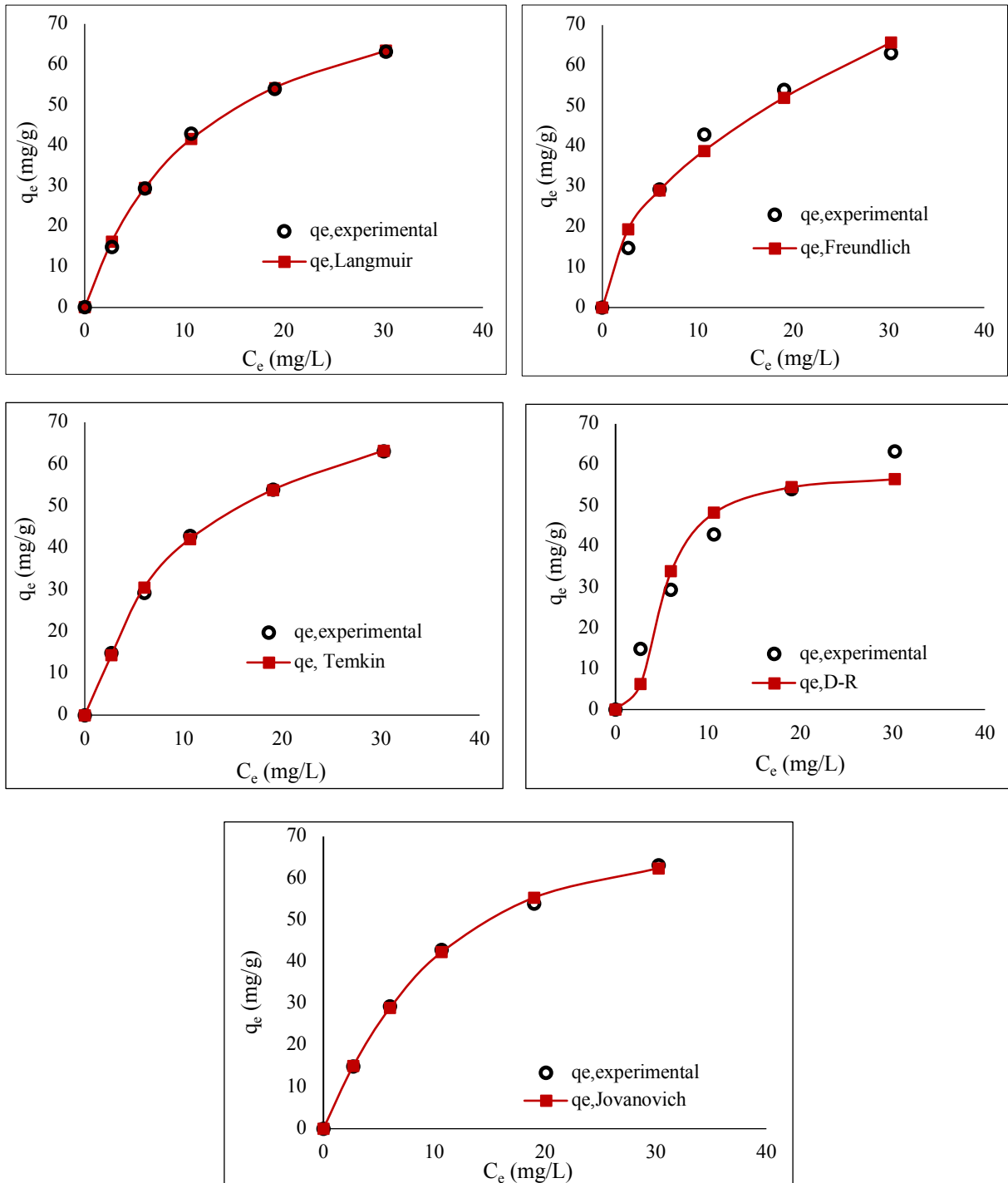


Figure II.2 : Représentation des isothermes type classiques d'adsorption du BPA sur CGTA75 à T=25°C.

Annexes

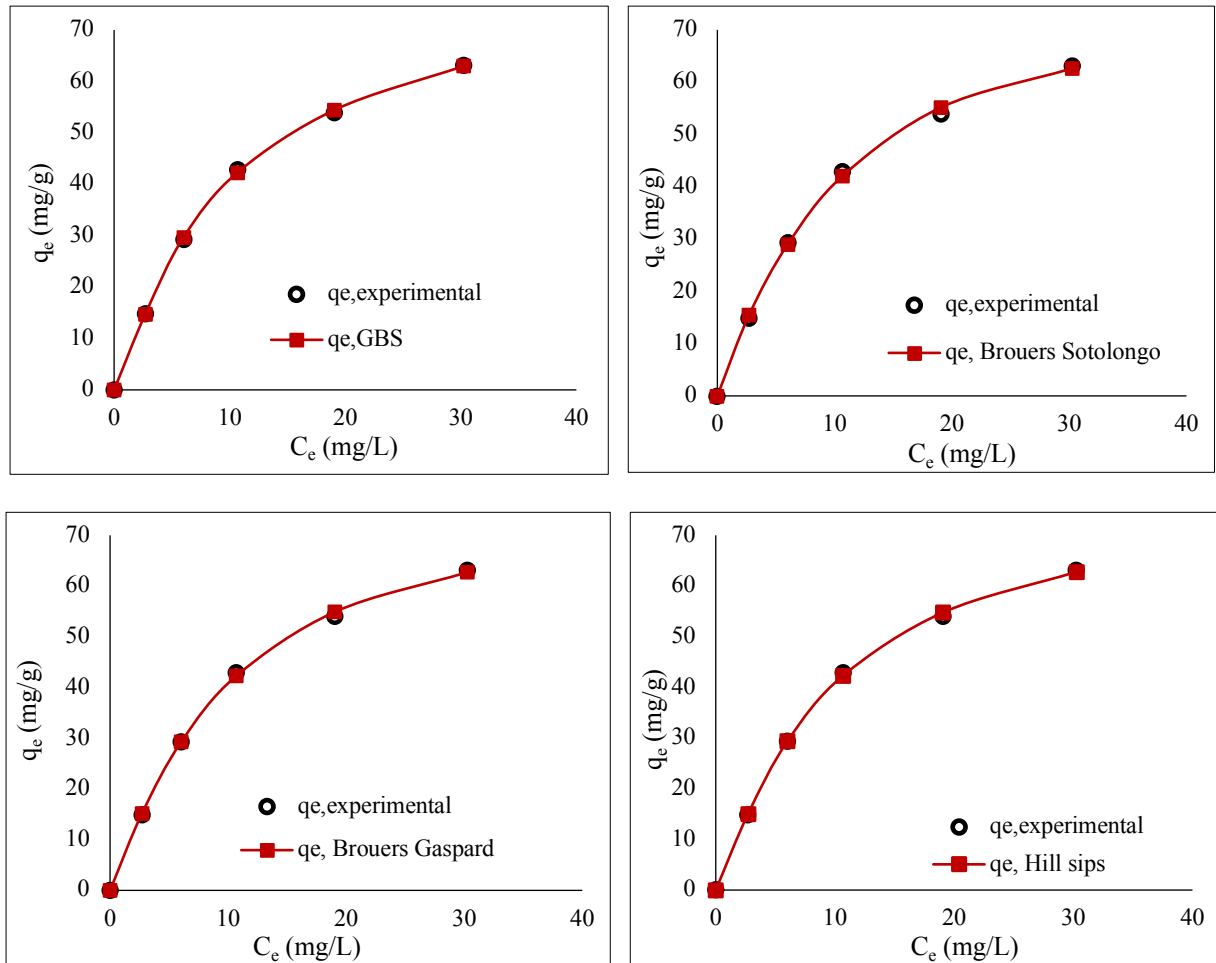


Figure II.3 : Représentation des isothermes type classiques d'adsorption du BPA sur CGTA75 à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Annexe III

Données supplémentaires sur l'adsorption du 2,4-Dinitrophénol sur un charbon actif préparé à partir les noyaux de dattes.

III.1. Préparation de l'adsorbant



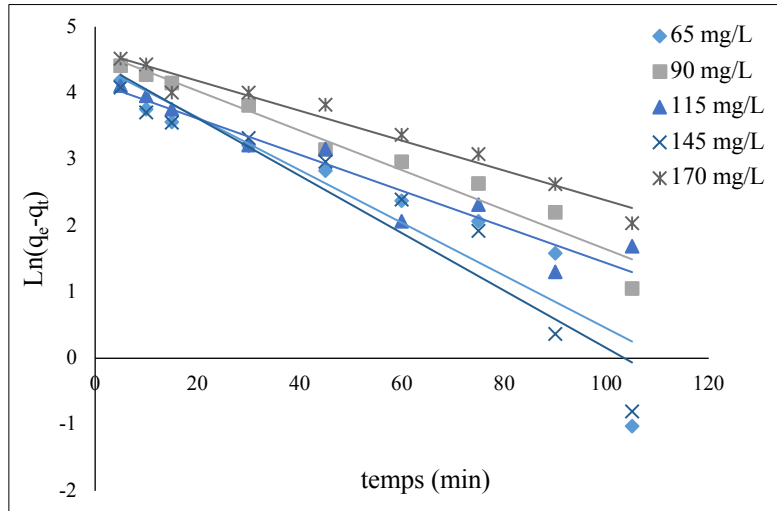
Figure III.1 : noyaux de datte, (a) avant et (b) après préparation du charbon actif.

III.2. Étalonnage

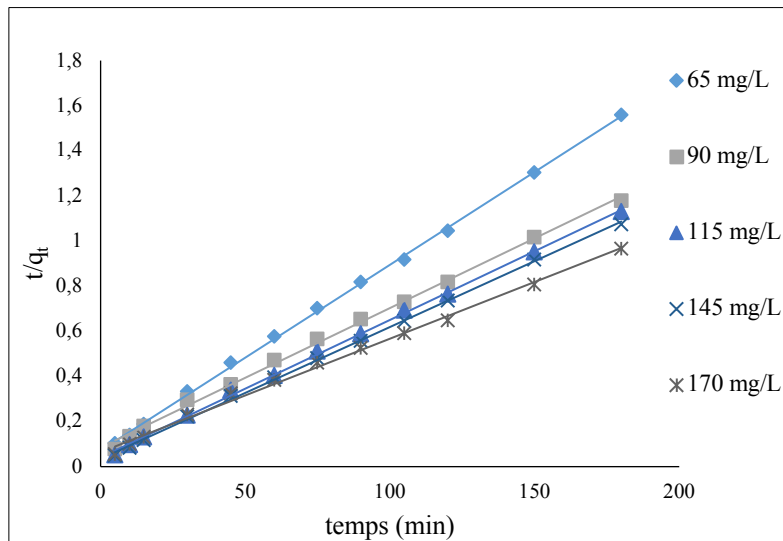
Tableau III .1 : longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et équation d'étalonnages des différents pH du 2,4-DNP.

pH	λ_{\max}	Equations
2	342	$Y=0,0114x+ 0,021$
4	342	$Y=0,0054 x- 0,0171$
6	343	$Y=0,0265 x- 0,1465$
7	343	$Y=0,0065 x+0,0955$
8	343	$Y=0,0067 x+ 0,0926$
10	343	$Y=0,01632 x+ 0,0084$

III.3. Cinétique d'adsorption



(a)



(b)

Figure III.2 : Représentation des modèles cinétiques, (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du 2,4-DNP par le CA à T=25°C.

III.4. Isothermes d'adsorption

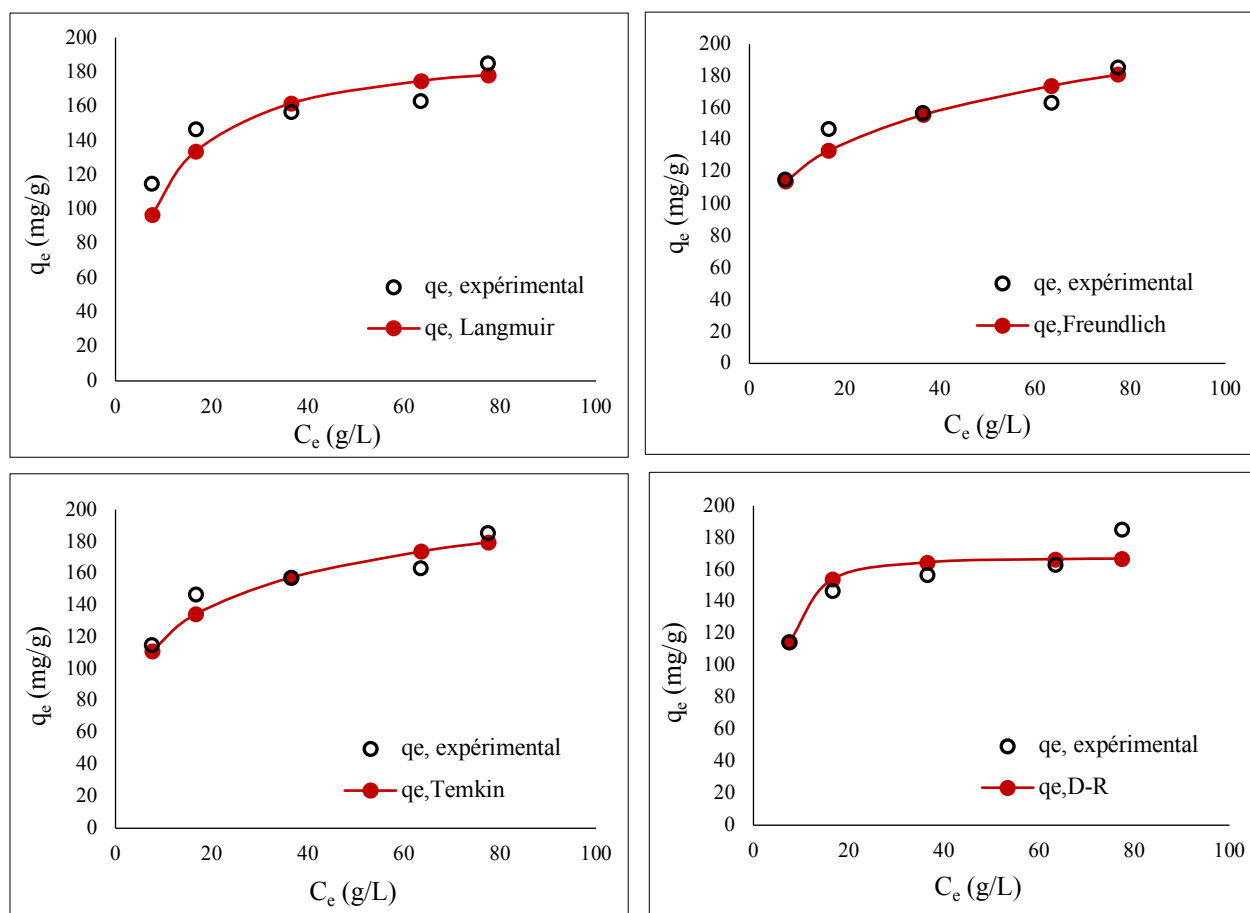


Figure III.3 : Représentation des isothermes d'adsorption du 2,4-DNP sur le CA à $T=25^{\circ}\text{C}$.

III.5. Étude thermodynamique

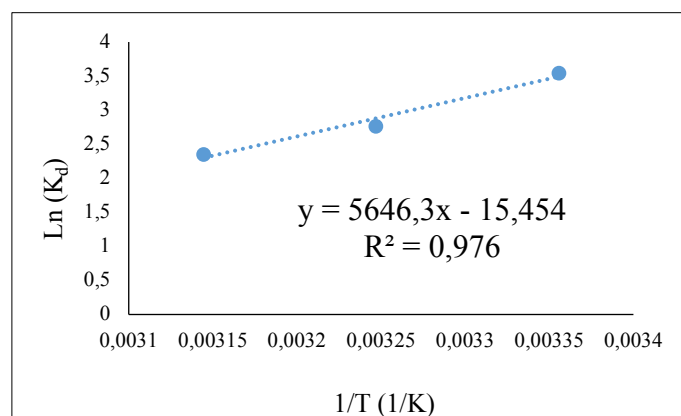


Figure III.4 : Représentation de la variation du $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA à différentes températures.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 3516

Production of modified sunflowers seed shells for the removal of bisphenol A†

 Bahdja Hayoun,^{*ac} Saliha Bourouina-Bacha,^b Marta Pazos,^{id c} M^a Angeles Sanromán,^c Hayette Benkhennouche-Bouchene,^b Ourida Deflaoui,^b Nassima Hamaidi-Maouche^b and Mustapha Bourouina^a

In this present study, an abundant, available lignocellulosic biomass, sunflower seed shells, SSS, was used as a precursor to prepare an effective eco-adsorbent by treatment with H₂SO₄. A study of the surface characteristics of raw and acid-treated SSS (ACS) has shown that the addition of H₂SO₄ greatly affected the physicochemical properties of the obtained eco-adsorbent, improving the BET surface area from 6.106 to 27.145 m² g⁻¹ and surface oxygen-rich functional groups. Batch experiments were performed to assess the removal efficiency of a phenolic compound, bisphenol A (BPA), on the adsorbents. Several parameters were evaluated and are discussed (contact time, pollutant concentration, adsorbent dosage, and pH), determining that the adsorption efficiency of BPA onto SSS was notably improved, from 20.56% to 87.81% when a sulfuric acid solution was used. Different canonical and stochastic isotherm models were evaluated to predict the experimental behaviour. A dynamic study was performed based on the models of reaction kinetics and those of mass transfer. The results showed that the adsorption kinetics of BPA obey the fractal like-kinetic model of Hill for all experimental conditions. The equilibrium data are well suited to the Hill–Sips isotherm model with a determination coefficient >0.999. The kinetic modelling also indicates that the adsorption processes of BPA onto ACS are exothermic and proceed through a physical mechanism. A mass transfer study, using simplified models, proved that the process is controlled by intraparticle and film resistances to mass transfer of the BPA.

 Received 26th October 2020
 Accepted 4th January 2021

DOI: 10.1039/d0ra09137e

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Over recent years, the rapid increase in industrialisation and development has seriously increased the environmental impact in receiving water bodies, which is caused by the discharge of huge quantities of industrial water containing highly toxic organic and inorganic pollutants.^{1–3} This has a considerable negative influence on the health of the environment and humans.^{2,4} Consequently, various industries such as primary plastic, polymer, paper, mining, leather, paint, and pharmaceutical industries generate phenolic pollutants that are extra toxic and need to be eliminated.³ Among the latter, bisphenol A (BPA), is a stabiliser monomer classified as an endocrine disrupting compound (EDC).^{1,5–7} Because of its extensive

applications, there is global contamination in general, particularly in aqueous environments, including various waters, such as freshwater, seawater, and groundwater.⁴ BPA is a highly toxic substance: it possesses carcinogenic and mutagenic activity and it can accumulate in the human body through the food chain causing dysfunction of the reproductive organs and, hence, poses a major security threat to the safety and health of all living organisms.^{4,8–10} That is why there is an urgent need to develop simple, easy, and efficient methods to remove BPA from the environment.^{5,7}

For this purpose, several water-treatment methods have been developed for the elimination of BPA.^{7,8} Nevertheless, the adsorption technique represents the most common approach due to its high efficiency, easy operation, and the fact it does not lead to the formation of toxic intermediate products.^{10–12} Although adsorption onto activated carbon is considered a promising technique for the removal of a wide variety of contaminants in wastewater, the high cost of activated carbon production has limited its application at an industrial scale.^{4,12,13} This limitation prompted researchers to scout for alternative adsorbents from a wide variety of materials, like waste and agricultural by-products, which are considered low-cost, efficient, available, and highly abundant.^{3,14–16}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria. E-mail: hayba.bahdja@gmail.com; bouryas@yahoo.fr

^bDepartment of Process Engineering, Faculty of Technology, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria. E-mail: lgebej@yahoo.fr; hayette.bouchene@gmail.com; deflaoui1993@gmail.com; nmaouchehamaidi@yahoo.fr



^cCINTECX-Universidade de Vigo, Department of Chemical Engineering Campus As Lagoas-Marcosende, University of Vigo, 36310 Vigo, Spain. E-mail: mcurras@uvigo.es; sanroman@uvigo.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ra09137e



Article

Equilibrium Study, Modeling and Optimization of Model Drug Adsorption Process by Sunflower Seed Shells

Bahdja Hayoun ^{1,2,*}, Mustapha Bourouina ¹, Marta Pazos ² , M^a Angeles Sanromán ²  and Saliha Bourouina-Bacha ³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, Campus Targa Ouzemmour, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria; bouryas@yahoo.fr

² CINTECX-Universidade de Vigo, Department of Chemical Engineering Campus As Lagoas-Marcosende, University of Vigo, 36310 Vigo, Spain; mcurras@uvigo.es (M.P.); sanroman@uvigo.es (M.A.S.)

³ Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Campus Targa Ouzemmour, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria; lgebej@yahoo.fr

* Correspondence: hayba.bahdja@gmail.com

Received: 14 April 2020; Accepted: 4 May 2020; Published: 8 May 2020



Abstract: The adsorption capacity of the medication methylthioninium chloride (MC) from aqueous solution onto sunflower seed shells (SSS), a low cost and abundant alternative adsorbent, was investigated in a batch system. The surface properties of the adsorbent were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), specific surface area (by using the Brunauer–Emmett–Teller equation), the liquid displacement method and pH_{PZC}. The ability of SSS to remove the medication was assessed through kinetic, thermodynamic and equilibrium investigations. The adsorption efficiency of the SSS adsorbent for the removal of MC was evaluated considering the effects of its concentration, temperature, adsorption contact time, and the pH of the medium. The results obtained from the kinetic and isotherm studies show that the adsorption of the MC on SSS follows pseudo-second-order kinetics ($R^2 > 0.99$) and the Temkin isotherm model ($R^2 = 0.97$), respectively. The thermodynamic study showed that the adsorption was endothermic and spontaneous, according to its physisorption mechanism. The mathematical modeling of this process was carried out by using the surface response methodology of Box–Behenken. It was possible to deduce a statistically reliable regression equation that related the adsorption yield to the chosen operating parameters, that is, the initial MC concentration, the adsorbent dosage and the pH. Analysis of the variance indicated that the most influential parameters were the SSS dosage, the pH and their interaction and showed the optimal values for ensuring the best adsorption capacity of 95.58%.

Keywords: adsorption; experimental design; isotherm; methylthioninium chloride; kinetics; sunflower seed shells

1. Introduction

There has been a great deal of concern about the detection of pharmaceuticals and personal care products in soil, sediments, surface and groundwater [1] as they have become major pollutants due to their low biodegradability, high persistence, and facile bioaccumulation [2]. Among these products, methylthioninium chloride (MC), which is part of a type of medication derived from phenothiazines, has been widely used in a variety of medical treatments, such as methemoglobinemia [3] and lymphatic mapping/sentinel lymphadenectomy in staging melanoma and breast cancer [4]. It has also been used as a therapeutic agent in neurodegenerative diseases [5,6]. This product is not only used in the

Removal of 2,4-Dinitrophenol by adsorption onto activated carbon prepared from date stones, Kinetic and isotherm studies.

Bahdja HAYOUN¹, Nabila BENKHELAT², Mustapha BOUROUINA¹, Saliha BOUROUINA-BACHA³

1: Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria, email: hayba.bahdja@gmail.com, bouryas@yahoo.fr

2: Department of Environmental Biological Sciences, Faculty of Natural and Life Science, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria, email: toutaben1011@gmail.com

3: Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria, email: lgebej@yahoo.fr

Date of submission: 01/06/2020

Date of acceptance: 09/02/2021

Date of publication: 16/03/2021

Abstract

The present study deals with the preparation, characterization of an activated carbon (AC) based a lignocellulosic material, date stones (DS) by chemical process using the zinc chloride (ZnCl₂) as activating agent that produce a large development of porosity, and its application for adsorption of 2,4-Dinitrophenol (2,4-DNP) from aqueous solution.

The surface characteristics of the activated carbon prepared were also studied using the Scanning Electron Microscopy (SEM) and liquid displacement method. Batch studies were performed to evaluate the influence of contact time, initial 2,4-DNP concentration and AC dosage. The experimental data were analysed using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. The results of the study indicated that the AC adsorption data are best described by the Langmuir isotherm (correlation coefficient $R^2 = 0.998$, Average relative error $ARE < 4.0$), and the maximum adsorption capacity was found to be $196.078 \text{ mg g}^{-1}$ at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). The pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion kinetic models were used to modeling the adsorption kinetics. Adsorption reaction data are best fitted by the pseudo-second order kinetics ($R^2 > 0.995$, $ARE < 6.0$) for all range 2,4-DNP concentrations. Overall, date stones (DS) offered low-cost adsorbent for the preparation of activated carbon with a high removal capacity for 2,4-DNP from water in less than 2 hours.

Keywords: Adsorption, activated carbon, date stones, 2,4-Dinitrophenol, isotherm, kinetic

I. Introduction

Nowadays, due to vast sources of pollution, hazardous compounds removal has become one of the crucial issues among industrial companies and nations, this is because of their human toxicity and environment [1,2]. Phenolic compounds are amongst the most common organic pollutants found in many industrial wastewaters [3-5]. Among the latter, the 2,4-Dinitrophenol (2,4-DNP), is widely

applied as antioxidants, flavoring agents and in to production of organic synthesis. Hence, a large quantity of wastewater containing 2,4-DNP occurs [3,6]. Moreover, mutagenic and carcinogenic toxicity effects toward humans and other living organisms have been directly attributed to 2, 4-DNP due to their volatility and high solubility in water [6-8].

Résumé

La pollution de l'eau se produit lorsque des polluants potentiels provenant de diverses activités industrielles sont directement ou indirectement rejetés dans les masses d'eau sans traitement adéquat. Par ailleurs, les techniques avancées de traitement des eaux usées, telle que l'adsorption, sont économiques et essentielles pour l'environnement pour éliminer les composés toxiques non biodégradables. La présente étude se concentre sur l'utilisation d'adsorbants à faible coût, préparés à partir des déchets agricoles solides. En effet, des adsorbants à base de coquilles de graines de tournesol (CGTN sans traitement et CGTA avec traitement à l'acide) et les noyaux de dattes (ND) ont été préparés et caractérisés. Ces adsorbants ont été ensuite exploités comme adsorbants pour l'élimination des composés récalcitrants, tels que le chlorure de méthylthionium (CM), le bisphénol A (BPA) et le 2,4-Dinitrophénol (2,4-DNP). Les résultats ont révélé que les propriétés de surface et structurales ont été significativement améliorées après traitement.

Des études d'adsorption du CM et 2,4-DNP ont été évalué sur les CGTN et le charbon actif (CA) à base des noyaux de dattes, respectivement. Cependant, l'étude d'adsorption du BPA a été évaluée sur les CGTN et les CGTA. En outre, l'influence des différents paramètres d'adsorption physicochimique ; le temps de contact adsorbant-adsorbé, la concentration initiale de l'adsorbé, la masse de l'adsorbant, le pH et la température du milieu, ont été étudié. Des études d'équilibre, cinétique et thermodynamique d'adsorption du CM sur les CGTN et 2,4-DNP sur le CA ont été menées. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption dans les deux cas. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, endothermique, et de type physique dans le cas de l'adsorption du CM sur les CGTN. Par contre, l'adsorption du 2,4-DNP sur le CA est exothermique, physique et se déroule de manière aléatoire.

Par ailleurs, le procédé d'adsorption du CM sur les CGTN a été modélisé par les plans d'expériences et la méthodologie de surface de réponses (MSR) a permis de déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent de maximiser le rendement d'adsorption.

Des études approfondies d'équilibre et de cinétique d'adsorption par l'application de plusieurs modèles de types classiques et fractals ont été menées. En particulier, les modèles cinétiques fractals sont les plus adaptés pour la simulation dynamique du procédé d'adsorption du PBA sur l'adsorbant CGTA. La modélisation de l'équilibre de ce procédé, a permis de confirmer que l'adsorption est physique, favorable, exothermique et que la surface de l'adsorbant est supposée être constituée d'un nombre fini de sites actifs de différentes énergies d'adsorption.

En dernier lieu, les résultats obtenus dans la présente étude de recherche ont montré que les adsorbants étudiés (CGTN, CGTA et CA), dérivés des déchets agricoles, sont efficaces dans l'élimination de polluants récalcitrants (CM, BPA et 2,4-DNP), faciles à mettre en œuvre, économiques et peu coûteux.

ملخص :

يحدث تلوث المياه عندما يتم إطلاق الملوثات المحتملة من الأنشطة الصناعية المختلفة بشكل مباشر أو غير مباشر في المسطحات المائية دون معالجة كافية. وتعد تقنيات معالجة المياه المتقدمة، مثل الامتزاز، اقتصادية وضرورية للبيئة لإزالة المواد السامة الغير قابلة للتحلال. تركز في هذه الأطروحة على استخدام الممتزات منخفضة التكلفة، محضرة من المخلفات الزراعية الصلبة، (بذور عباد الشمس بدون معالجة CGTN وبمعالجة حمض CGTA). قد تم توصيف المواد المحضرة من قشور بذور عباد الشمس و نوى التمر كما استخدمنا هاته المواد الممتزة في ازالة المركبات الغير قابلة للتحلال مثل ميثيل ثيونيوم كلوريد (CM)، مكرر فينول A (BPA) و 2,4-دينيتروفينول (2,4-DNP). أوضحت النتائج أن الخواص السطحية والهيكلية قد تحسنت بشكل ملحوظ بعد المعالجة الحمضية. بالإضافة إلى ذلك، قمنا بتصميم عملية امتزاز ال CM على CGTN بواسطة التخطيط التجريبي بالإستعانة بمنهجية اسطح الإجابة (RSM) التي امكنتنا من تحديد العوامل التجريبية المثلى التي تمكن من تحقيق ازالة قصوى. وقد تم اجراء دراسات معمقة عن حركية التوازن و الامتزاز من خلال تطبيق عدة نماذج كلاسيكية و فركتالية. أظهرت النتائج المتحصل عليها ان النماذج الفركتالية هي الأكثر موثوقية. ومن ناحية أخرى، أظهرت تعديل نماذج الايزوترم الكلاسيكية ان امتزاز مادة BPA على ال CATG مفضل، طارد الحرارة، ذو طبيعة فيزيائية. كما أظهرت نماذج ايزوترم الفركتالية ان سطح الممتز من المفترض ان يتكون من عدد محدود من المواقع النشطة ذات طاقات امتزاز مختلفة. وأخيراً، أظهرت النتائج المتحصل عليها في هذا البحث ان المواد الممتزة المدروسة المشتقة من المخلفات الزراعية، انها فعالة في ازالة الملوثات الغير قابلة للتحلال و غير مكلفة.

Abstract

Water pollution occurs when potential pollutants from various industrial activities are directly or indirectly released into water bodies without adequate treatment. Furthermore, advanced wastewater treatment techniques, such as adsorption, are economical and essential for the environment to remove non-biodegradable toxic compounds. This study focuses on the use of low cost adsorbents prepared from solid agricultural wastes. Indeed, sunflower seed shells (CGTN without and CGTA with acid treatment) and date stones (ND) were prepared and characterized. These adsorbents were then used as adsorbents for the removal of recalcitrant compounds, such as methylthionium chloride (CM), bisphenol A (BPA) and 2,4-Dinitrophenol (2,4-DNP). The results revealed that the surface and structural properties were significantly improved after treatment.

CM and 2,4-DNP adsorption studies were evaluated on CGTN and activated carbon (CA) based on date nuclei, respectively. However, the BPA adsorption study was evaluated on CGTN and CGTA. In addition, the influence of the various physicochemical adsorption parameters; the adsorbent-adsorbate contact time, the initial concentration of the adsorbate, the mass of the adsorbent, the pH and the temperature of the medium were studied. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of CM on CGTN and 2,4-DNP on CA were carried out. The results obtained showed that the pseudo-second order kinetic model is the most reliable for determining the kinetic order of adsorption in both cases. The thermodynamic study has shown that the adsorption process is spontaneous, endothermic, and physical in the case of CM adsorption on CGTNs. In contrast, the adsorption of 2,4-DNP onto CA is exothermic, physical and occurs randomly.

In addition, the CM adsorption process on CGTN was modeled by the design of experiments and the response surface methodology (MSR) determined the optimal operating conditions that maximize the removal efficiency.

Extensive studies of equilibrium and absorption kinetics by the application of several models of classical and fractal types have been carried out. In particular, fractal kinetic models are the most suitable for the dynamic simulation of the adsorption process of PBA on the adsorbent CGTA. The modeling of the equilibrium of this process, made it possible to confirm that the adsorption is physical, favorable, exothermic and that the surface of the adsorbent is supposed to consist of a finite number of active sites of different adsorption energies.

Finally, the results obtained in the present research study have shown that the adsorbents studied (CGTN, CGTA and CA), derived from agricultural waste, are effective in the elimination of recalcitrant pollutants (CM, BPA and 2,4-DNP) and inexpensive.