

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES - SIDI BEL ABBES -

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par :

M. MEKHALEF BENHAFSA Fouad

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique, théorique et modélisation moléculaire

Intitulé

**Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux
(colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants.**

Soutenue publiquement le : / / 2019 devant le jury composé de :

M. MOUFFOK Benali	Professeur, UDL- Sidi-Bel-Abbès	Président
M ^{me} BENGHAREZ Zohra	Professeur, UDL- Sidi-Bel-Abbès	Examinateur
M. GHELAMALLAH Madani	Professeur, UMS- Mascara	Examinateur
M. GHEZZAR Mouffok Redouane	Professeur, Univ- Mostaganem	Examinateur
M. MAROUF Reda	Professeur, UMS- Mascara	Examinateur
M. KACHA Smail	Professeur, UDL- Sidi-Bel-Abbès	Directeur de thèse

Avant-propos

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail a été effectué dans le département de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes, de l'Université DJILLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, au sein du laboratoire de Matériaux et Systèmes Réactifs (LMSR). Je tiens à remercier tous les membres d'équipe de ce laboratoire pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de cette thèse.

*Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur **KACHA Smail**, professeur à l'université DJILLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, qui a assuré la direction et le suivi de ce travail pendant ces longues années. Je lui en suis extrêmement reconnaissant de m'avoir permis de réaliser ce doctorat, pour la confiance qu'il m'a attribuée, pour la qualité de son encadrement, ses conseils et ses critiques.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **MOUFFOK Benali**, professeur à l'université DJILLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je voudrais lui témoigner ici toute ma reconnaissance.*

*Je suis sensible à l'honneur que me font, Madame le professeur **BENGHAREZ Zohra** de l'université DJILLALI LIABES de Sidi-Bel-Abbès, Monsieur le professeur **GHELAMALLAH Madani** de l'université de Mascara, Monsieur le professeur **GHEZZAR Mouffok Redouane** de l'université de Mostaganem et Monsieur le professeur **MAROUF Reda** de l'université de Mascara de se déplacer et venir examiner, discuter et scruter de si près le contenu de mon projet. Je leur assure de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance.*

*Un projet de thèse ne se réalise jamais seul, c'est pourquoi je souhaiterai ici remercier toutes les personnes qui ont participé à des années d'aventure scientifique et humaines. Je commencerai évidemment par présenter mon immense gratitude et mes remerciements les plus sincères à Monsieur **MAZARI Mohamed**, Professeur à la Faculté des sciences de l'ingénieur, Directeur du laboratoire de Matériaux et Systèmes Réactifs (LMSR) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et me permis de réaliser cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe de génie des procédés du LMSR avec qui j'ai passé ces années de travail de thèse. Je pense notamment à Monsieur **LEBOUKH Abdelkader** Maitre Assistant "A" à l'université DJILLALI LIABES qui m'a aidé beaucoup tout au long de ce projet, et qui m'a donné toutes ses expériences, à Monsieur **BELAÏD Kumar Djamel**, Maitre de conférences "A" à l'université DJILLALI LIABES pour toute l'aide qu'il m'a apportée et les conseils précieux qu'il m'a prodigués.*

*Je remercie Monsieur le professeur **BENAMAR Mohammed El Amine**, Directeur du laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'Université Blida1, et l'ensemble de ses ingénieurs pour m'avoir bien accueilli et m'avoir permis d'effectuer des analyses de caractérisation.*

*Un grand merci à Monsieur **KHADRAOUI Azeddine**, Directeur de la filiale du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC EXPERTISE SPA) de Bou Ismail, et à Monsieur **LAARABA Rachid**, Directeur Technique dans la même filiale pour leur contribution à la réalisation de ce travail, leurs réponses à mes questions et surtout pour leur intervention au financement de certaines analyses.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont apporté leur assistance lors des expérimentations. Il s'agit des ingénieurs : Mlle **ZEMMACHE Safia**, Mme **DJEMA Souhila**, Mme **CHIKHI Sara** et Mme **HAZAM Souad** de l'atelier d'analyses structurales, texturales et thermiques au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC).*

Un grand merci à tous ceux qui n'ont pas compté leurs heures, que ce soit pour m'aider au laboratoire, pour relire et critiquer mon travail, pour discuter, pour m'écouter, pour m'encourager, ou simplement pour être là.

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **DERGAL Fayçal**, chef de plateau technique du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques de la wilaya de Tlemcen et à son ingénieur, Monsieur **DINE ELHENNANI Amine**, à Monsieur **SEHAILIA Moussa**, chef d'équipe à la division santé au sein du CRAPC, à Madame **NAIT ABDALLAH Jamila** de la division chimie des matériaux, et à Monsieur **SAIFI Amirouche**, chef d'atelier de prototypage et maintenance des équipements scientifiques au CRAPC.*

*Ce travail n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite non seulement tout au long de la thèse mais aussi depuis de nombreuses années. De ma famille. Pour cela je dédie mon modeste travail à : mon très cher défunt père, ma très chère mère, qui m'ont permis de faire des études et qui m'ont donné grâce à leur éducation et leur amour les outils pour cet accomplissement personnel, mon agréable épouse, mes frères (**Mohamed** et **Said**), mes sœurs (**Zoubida**, **Naima**, **Khadidja**, **Nawel** et **Fatima**), qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant toutes ces années d'études, mes neveux (**Ahmed**, **Imene**, **Meriem**, **Ritedj**, **Asmae**, et **Leila**), Mes oncles, mes tantes et leur famille. Tous mes cousins et cousines.*

ملخص

المياه المستعملة غالباً ما تحتوي على صبغ اصطناعية ناتجة عن أنشطة بعض الصناعات؛ صرفها في البيئة الطبيعية دون معالجة مناسبة يؤدي إلى التخثث السريع للشبكة الهيدروغرافية السطحية. الهدف من هذه الأطروحة هو تشخيص ودراسة إمكانية تحمية صبغة فيكتوريا الأزرق القاعدي (VBB)، وهي صبغة كاتيونية من الممكن تواجدها في مياه الصرف الناتجة عن صناعة النسيج، بواسطة اثنين من المواد المازة المتواجدة بكميات كافية في جميع أرجاء العالم على شكل نفايات ذات مصدر طبيعي؛ قصد تبيين استعمالها في تطبيقات ذات مصلحة بيئية. لهذا الغرض، تم اختيار نشارة الخشب والكرتون المستعمل المسحوقين ميكانيكياً، للحصول على جسيمات ذات حجم أقل من 200 ميكرون، وتحليلهما عن طريق حيود الأشعة السينية، والمسح بالمجهر الإلكتروني المقرون بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (SEM / EDS)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، كما أجريت تحاليل أسطح المواد المستعملة باستخدام تقنية B.E.T. بعد ذلك تم تقييم قدرتهما في معالجة نفايات سائلة مصطنعة ناتجة عن انحلال مسحوق صبغة VBB في الماء المقطر، ومقارنة فعاليتها مع مسحوق الفحم المنشط، المستخدم على نطاق واسع، والمعروف بقدرته المهمة جداً على الإد مصاص. تم تحديد الكميات المثلى للمواد المازة اللازمة إضافتها وكذا الأزمنة الكافية للوصول إلى حالة الاتزان. ومن تم إنجاز متساويات حرارة الامتزاز عند درجة 25 مئوية. لوحظ من خلال هذه الدراسة إلى أن عملية استجذاب المواد المازة الثلاثة لجزيئات الصبغة تكون أعلى مع الكرتون المستعمل، يليه مسحوق الفحم المنشط ثم نشارة الخشب. كما استخلص إلى أن الامتزاز يعتمد بقوة على درجة حموضة الوسط، وإلى وجود تناسب طردي بين معدلات الإد مصاص للصبغة من طرف المواد المدروسة ودرجة الحرارة. نماذج حركية مختلفة تم تقييمها لتحكي البيانات التجريبية للامتزاز (نموذج شبه الدرجة الأولى، شبه الدرجة الثانية، والانتشار داخل الجسيمات)، على غرار المعلمات الديناميكية الحرارية. النتائج أظهرت أن النموذج الحركي شبه الدرجة الثانية يحكي تماماً تفاعلات الامتزاز، في حين يعد الانتشار داخل الجسيمات خطوة حاسمة بعد الدقائق الأولى من الاتصال. سمحت لنا بيانات اتزان الامتزاز بتحديد الفواصل الزمنية التي بدت فيها ملائمة نماذج لنغيمير وريدلش-بترسون مثالية. وأخيراً أكدت جميع النتائج المتحصل عليها إمكانية استخدام نشارة الخشب والكرتون المستعمل وكذا مسحوق الفحم المنشط لإزالة الصبغة المعنية من الماء. إذ يعد الكرتون المستعمل الأقوى من بينها، بقدرة إد مصاص أعلى مرتين مقارنة بمسحوق الفحم المنشط وخمسة مرات مقارنة بنشارة الخشب.

الكلمات المفتاحية: الكرتون المستعمل، نشارة الخشب، مسحوق الفحم المنشط، فيكتوريا أزرق قاعدي، الامتزاز، النمذجة.

ABSTRACT

Wastewater is very often enriched with synthetic dyes resulting from the activities of some industries; their release into the natural environment without adequate treatment leads to rapid eutrophication of the surface hydrographic network. The aim of this thesis is to characterize and study the possibility of retaining Victoria Blue Basic (VBB), a cationic dye susceptible to be present in wastewater generated from the textile industry, by two adsorbents available in sufficient quantities as natural waste found all over the world; the ultimate aim is to valorize these products in areas of environmental application. For this purpose, sawdust and used cardboard were selected and prepared by mechanical grinding to produce fractions less than 200 microns. These materials were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM / EDS) and infrared spectroscopy (IR). Surface analyzes were conducted using B.E.T. The materials were then evaluated under batch conditions for the treatment of a synthetic effluent obtained from the dissolution of VBB powder in distilled water, while their removal effectiveness was compared with powdered activated carbon, which is a widely used material well known for its very important adsorption capacity. Optimal doses and equilibrium times were determined. The retention isotherms were then constructed at 25 °C. The affinity of the dye for each adsorbent was found to be highest for used cardboard, followed by activated carbon powder and finally sawdust. Adsorption was found to be strongly dependent on pH. The retention rates of VBB on the three solids was proportional to temperature. Several kinetic models (pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion) were evaluated, as well as thermodynamic parameters. The adsorption reactions are perfectly described by a pseudo-second order model, whereas the intra-particle diffusion is a decisive step after the first few minutes of contact. The adsorption equilibrium data allowed us to define intervals where the suitability for the Langmuir and Redlich-Peterson models seemed perfect. All results obtained confirm the possibility of using sawdust, used cardboard and activated carbon powder to remove color from water. However, used cardboard had higher removal capacity compared to the other tested adsorbents, with an adsorption capacity twice higher than that of CAP and five times higher than that of SB.

Keywords: used cardboard, sawdust, activated carbon powder, Victoria Blue Basic, adsorption, modeling.

RESUMÉ

Les eaux usées sont très souvent enrichies en colorants synthétiques issus des activités de certains industries, leur rejet dans le milieu naturel sans traitement adéquat entraîne une eutrophisation rapide du réseau hydrographique de surface. L'objectif de cette thèse est de caractériser et d'étudier la possibilité de rétention du *Victoria bleu basique* (VBB), un colorant cationique susceptible d'être présent dans les eaux résiduaire de l'industrie textile, par deux adsorbants disponibles en quantité suffisante comme déchets d'origine naturelle partout dans le monde, en vue de les valoriser en produits aux applications environnementales. A cet effet la sciure de bois et le carton usagé ont été sélectionnés et préparés par broyage mécanique pour produire des fractions inférieures à 200 µm. Ces rétenteurs ont été analysés par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS), spectroscopie infrarouge (IR). Les analyses texturales ont été conduites par analyseur de surface B.E.T. Les rétenteurs ont ensuite été évalués dans le traitement en batch d'un effluent synthétique obtenu par dissolution de la poudre du *Victoria bleu basique* dans l'eau distillée, et leur efficacité a été comparé avec le charbon actif en poudre, qui est le solide le plus sollicité vu ses capacités d'adsorption très importantes. Les doses optimales et les temps d'équilibres ont été déterminés. Les isothermes de rétention ont ensuite été construites à 25°C. L'affinité du colorant pour les trois adsorbants est plus importante pour le carton usagé, ensuite le charbon actif en poudre et enfin la sciure de bois. L'adsorption dépend fortement du pH. Les taux de rétention du VBB sur les trois solides sont très dépendants de la température et ils augmentent dans le même sens avec elle. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, et de diffusion intraparticulaire) ont été évalués, de même que les paramètres thermodynamiques. Les réactions d'adsorption sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-second ordre et que la diffusion intraparticulaire est une étape déterminante après les premières minutes de contact. Les données des équilibres d'adsorption permettent de définir des intervalles où l'adéquation aux modèles de Langmuir et Redlich-Peterson semble parfaite. L'ensemble des résultats obtenus confirme la possibilité d'utiliser la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre pour décolorer les eaux. Cependant le carton usagé présente de plus fortes potentialités par rapport aux autres adsorbants testés, avec une capacité d'adsorption qui est deux fois supérieure à celle du CAP et cinq fois supérieure à celle de la SB.

Mots-clés : carton usagé, sciure de bois, charbon actif en poudre, Victoria Bleu Basique, adsorption, modélisation.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

RESUMÉ

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION..... 4

I.1. LES COLORANTS SYNTHETIQUES..... 4

I.1.1. Généralités..... 4

I.1.2. Propriétés des colorants..... 6

I.1.3. Utilisation..... 6

I.1.4. Classification des colorants..... 7

I.1.4.1. Classification selon la constitution chimique..... 7

I.1.4.2. Classification tinctoriale..... 13

I.2. PROCEDES DE TRAITEMENTS DES EAUX COLOREES..... 17

I.2.1. Procédés physiques..... 17

I.2.1.1. Adsorption..... 17

I.2.1.2. Filtration sur membrane..... 17

I.2.1.3. Méthode physico-chimique : coagulation – floculation..... 18

I.2.2. Méthodes chimiques..... 18

I.2.3. Méthodes biologiques..... 19

I.3. LES ADSORBANTS UTILISÉS..... 21

I.3.1. Le charbon actif en poudre 21

I.3.1.1. Généralités..... 21

I.3.1.2. Principales applications..... 21

I.3.1.3. Origine et fabrication du charbon actif..... 22

I.3.1.4. Structure du charbon actif.....	23
I.3.1.5. Texture du charbon actif.....	24
I.3.1.6. Surface spécifique d'un adsorbant.....	25
I.3.1.7. Propriétés superficielles du charbon actif.....	26
I.3.2. La sciure de bois	29
I.3.2.1. Composition chimique du bois.....	29
I.3.2.1.1. La cellulose	29
I.3.2.1.2. Les hémicelluloses.....	31
I.3.2.1.3. La lignine.....	33
I.3.2.1.4. Les extractibles.....	34
I.3.2.1.5. Les cendres.....	34
I.3.2.2. Association entre lignine et polysaccharides à l'intérieur de la paroi cellulaire.....	35
I.3.2.3. Les charges aux interfaces	36
I.3.3. Le carton ondulé.....	36
I.3.3.1. Généralités.....	36
I.3.3.2. Structure du carton ondulé	37
I.3.3.3. Principaux types de carton ondulé.....	37
I.3.3.4. Composition du carton ondulé.....	38
I.3.3.4.1. Papier de Couvertures : (Liner)	38
I.3.3.4.2. Papier cannelure : (Fluting)	39
I.3.3.4.3. Colles	40
I.3.3.5. Fabrication du carton ondulé.....	40
I.4. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....	41
I.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	41
I.4.2. Adsorption physique (ou physisorption)	42
I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption	42
I.4.4. Isothermes d'adsorption	43
I.4.4.1. Isotherme de Langmuir.....	43
I.4.4.2. Isotherme de Freundlich.....	45
I.4.5. Modèles cinétiques.....	46
I.4.5.1. Modèle cinétique du premier ordre.....	46
I.4.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	47
I.4.6. La thermodynamique de l'adsorption	48

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

INTRODUCTION	50
II.1. REACTIFS	50
II.1.1. Le colorant : <i>Victoria bleu basique</i> (VBB)	50
II.1.2. Choix des adsorbants.....	53
II.1.2.1. La sciure de bois.....	53
II.1.2.2. Le carton usagé.....	53
II.1.2.3. Le charbon actif en poudre.....	53
II.2. METHODES	53
II.2.1. Préparation des solutions.....	53
II.2.2. Préparations des adsorbants.....	54
II.2.2.1. La sciure de bois.....	54
II.2.2.2. Le carton usagé.....	54
II.2.2.3. Le charbon actif en poudre	55
II.2.3. Techniques de caractérisation.....	55
II.2.3.1. Caractérisation du colorant.....	55
II.2.3.2. Caractérisation des adsorbants.....	56
II.2.4. Méthodologie des expériences d'élimination du VBB.....	58
II.2.4.1. Expériences de type «batch»	58
II.2.4.1.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VBB	58
II.2.4.1.2. Effet de la quantité initiale d'adsorbant sur l'adsorption du VBB.....	59
II.2.4.1.3. Cinétique d'adsorption du VBB.....	59
II.2.4.1.4. Effet de la température sur l'adsorption du VBB.....	59
II.2.4.1.5. Isothermes d'adsorption du VBB.....	60

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION	61
III.1. CARACTERISATION DU COLORANT	62
III.1.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale, λ_{\max}	62

III.1.2. Influence du pH sur λ_{\max}	63
III.1.3. Etalonnage du VBB.....	64
III.2. LA SCIURE DE BOIS	65
III.2.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	65
III.2.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)	65
III.2.1.2. Spectroscopie infrarouge de la sciure de bois	67
III.2.1.3. Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX)	68
III.2.1.4. Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour la sciure de bois.....	69
III.2.1.5. Conductivité et pH de la sciure de bois en suspension.....	71
III.2.1.6. Surface spécifique de la sciure de bois	71
III.2.2. Adsorption du colorant sur la sciure de bois.....	71
III.2.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	71
III.2.2.2. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	73
III.2.2.3. Détermination du temps de contact d'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	74
III.2.2.4. Isotherme d'adsorption du <i>Victoria bleu basique</i> sur la sciure de bois.....	75
III.2.2.5. Modélisation des résultats expérimentaux.....	79
III.2.2.5.1. Le modèle de Freundlich	82
III.2.2.5.2. Le modèle de Langmuir.....	83
III.2.2.5.3. Le modèle d'Elovich.....	75
III.2.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson.....	77
III.2.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	77
III.2.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....	79
III.2.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre.....	79
III.2.2.6.3. Diffusion intraparticulaire.....	82
III.2.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	83
III.3. LE CARTON USAGE	86
III.3.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	86
III.3.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)	87
III.3.1.2. Spectroscopie infrarouge du carton usagé.....	88

III.3.1.3. Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX)	91
III.3.1.4. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) du carton usagé.....	94
III.3.1.5. Surface spécifique du carton usagé.....	94
III.3.1.6. Conductivité et pH de la suspension du carton usagé.....	94
III.3.2. Adsorption du colorant sur le carton usagé	96
III.3.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur le CU	97
III.3.2.2. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VBB sur le CU.....	98
III.3.2.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du VBB sur le CU.....	99
III.3.2.4. Isotherme d'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	100
III.3.2.5. La modélisation des résultats expérimentaux.....	101
III.3.2.5.1. Le modèle de Freundlich	103
III.3.2.5.2. Le modèle de Langmuir	104
III.3.2.5.3. Le modèle d'Elovich	105
III.3.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson	106
III.3.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur le CU.....	107
III.3.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....	109
III.3.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre.....	110
III.3.2.6.3. Diffusion intraparticulaire.....	112
III.3.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le carton usagé	112
III.4. LE CHARBON ACTIF EN POUDRE.....	113
III.4.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	114
III.4.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Energie (MEB/EDS)	116
III.4.1.2. Spectroscopie infrarouge du charbon actif en poudre	119
III.4.1.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	119
III.4.1.4. Détermination du pH du Point de Charge Zéro (pH_{PZC}) pour le CAP.....	119
III.4.1.5. Surface spécifique du CAP.....	121
III.4.1.6. Conductivité et pH de la suspension de CAP.....	122
III.4.2. Adsorption du colorant sur le charbon actif en poudre.....	123
III.4.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur le CAP	124
III.4.2.2. Influence de la masse de CAP sur l'adsorption du VBB	124
III.4.2.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du VBB sur le CAP.....	125
III.4.2.4. Isotherme d'adsorption du VBB sur le CAP.....	125
III.4.2.5. La modélisation des résultats expérimentaux.....	126

III.4.2.5.1. Le modèle de Freundlich.....	128
III.4.2.5.2. Le modèle de Langmuir.....	129
III.4.2.5.3. Le modèle d'Elovich.....	130
III.4.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson.....	131
III.4.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur le CAP.....	132
III.4.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre.....	135
III.4.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre.....	136
III.4.2.6.3. Diffusion intraparticulaire.....	139
III.4.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le CAP.....	139
Conclusion	140
III.5. ANALYSE DES SUPPORTS APRES ADSORPTION ET ETUDE	
COMPARATIVE DE LEUR PERFORMANCE.....	141
III.5.1. Caractérisation des supports après adsorption.....	144
III.5.1.1. Introduction.....	147
III.5.1.2. Résultats.....	148
III.5.1.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	149
III.5.1.2.2. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)	152
III.5.2. Etude comparative des performances.....	159
III.5.2.1. Introduction.....	159
III.5.2.2. Résultats.....	159
III.5.2.2.1. Masse de l'adsorbant.....	159
III.5.2.2.2. pH.....	160
III.5.2.2.3. Temps d'équilibre et capacité d'adsorption.....	162
Conclusion.....	167
CONCLUSION GENERALE.....	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	172
ANNEXES.....	196

LISTE DES ABREVIATIONS

A	:	Absorbance
ATR	:	Réflectance Totale Atténuée
B.E.T	:	Théorie de Brunauer, Emmett et Teller
BM	:	Bleu de méthylène
C ₀	:	Concentration initiale
CAC	:	Charbon actif commercial
cal	:	Calculée
CAP	:	Charbon actif en poudre
C _e	:	Concentration à l'équilibre
CEC	:	Capacité d'échange cationique
CU	:	Carton usagé
DRX	:	Diffraction aux Rayons X
EDS ou EDX	:	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie
ER	:	Efficacité de rétention
exp	:	Expérimentale
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
g	:	Gramme
h	:	Heure
IR	:	Spectroscopie infra rouge
IUPAC	:	Union International de chimie pure et appliquée
K	:	Constante de Langmuir
KeV	:	Kilo électron Volt
K _F	:	Constante de Freundlich
mA	:	Mili Ampère
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage
min	:	Minute
N	:	Nombre d'Avogadro
pzc	:	Point de charge zéro
Q	:	Quantité adsorbée

Q_e	:	Quantité adsorbée à l'équilibre
Q_m	:	Quantité maximale adsorbée
Rpm	:	Tour par minute
S	:	Surface
SB	:	Sciure de bois
théo	:	Théorique
UV	:	Spectroscopie ultra violette
VBB	:	Victoria Bleu Basique
λ	:	Longueur d'onde
λ_{max}	:	Longueur d'onde d'absorption maximale
Φ_i	:	Diamètre i

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b).....	23
Fig. I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif.....	24
Fig. I.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.....	26
Fig. I.4 : Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.....	27
Fig. I.5 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse.....	28
Fig. I.6 : Formule chimique de la cellulose.....	29
Fig. I.7 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose.....	30
Fig. I.8 : Les microfibrilles.....	30
Fig. I.9 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose.....	31
Fig. I.10 : Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyle-4 Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux.....	32
Fig. I.11 : Le réseau fibreux de microfibrilles, d'hémicelluloses et de pectines.	33
Fig. I.12 : Précurseurs de la biosynthèse de la lignine.....	34
Fig. I.13 : Association entre lignine et polysaccharides à l'intérieur de la paroi cellulaire du bois, à l'état anhydre (Section longitudinale).....	35
Fig. I.14 : Carton ondulé.....	37
Fig. I.15 : Principaux types de carton ondulé.....	38
Fig. I.16 : Principe de fabrication du carton ondulé simple face.....	41
Fig. I.17 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	42
Fig. I.18 : Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposés par Giles <i>et al.</i> (1974).....	44
Fig. II.1 . La molécule du Victoria bleu basique (VBB).....	51
Fig. II.2 . : Le spectre UV du VBB de 230 nm à 900 nm.....	51

Fig. III.1 : Détermination de λ_{\max} du VBB.....	62
Fig. III.2 : Influence du pH sur λ_{\max} du VBB.	63
Fig. III.3 : Courbe d'étalonnage du VBB au maximum d'absorption.....	64
Fig. III.4 : Observation de la sciure de bois au microscope électronique à balayage (M.E.B).....	66
Fig. III.5 : L'EDS global de la sciure de bois.....	67
Fig. III.6 : Spectre infra rouge de la sciure de bois.....	68
Fig. III.7 : Diffractogramme DRX de la sciure de bois.....	69
Fig. III.8 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) de la sciure de bois..	70
Fig. III.9 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.	72
Fig. III.10 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.....	73
Fig. III.11 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.....	75
Fig. III.12 : Isotherme d'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	76
Fig. III.13 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	78
Fig. III.14 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	80
Fig. III.15 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour la sciure de bois.....	81
Fig. III.16 : Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	82
Fig. III.17 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB Par la sciure de bois.....	84
Fig. III.18 : Application des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VBB sur la sciure de bois (Formes non linéaires).....	85
Fig. III.19 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	87
Fig. III.20 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	88
Fig. III.21 : Ajustement de l'adsorption du VBB par la sciure de bois au modèle de diffusion intra-particulaire.....	89

Fig. III.22: Effet de la température sur l'adsorption du Victoria bleu basique par la sciure de bois.	91
Fig. III.23 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB par la sciure de bois.....	93
Fig. III.24 : Observation du carton usagé au microscope électronique à balayage (M.E.B).....	95
Fig. III.25 : L'EDS global du carton usagé.....	96
Fig. III.26 : Spectre infra rouge du carton usagé.....	97
Fig. III.27 : Diffractogramme DRX du carton usagé.....	98
Fig. III.28 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour le CU.....	99
Fig. III.29 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.....	101
Fig. III.30 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.....	102
Fig. III.31 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.....	103
Fig. III.32 : Isotherme d'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	105
Fig. III.33 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	106
Fig. III.34 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	107
Fig. III.35 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour le carton usagé.....	108
Fig. III.36 : Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	109
Fig. III.37 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	110
Fig. III.38 : Isothermes d'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le carton usagé.....	111
Fig. III.39 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	113
Fig. III.40 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VBB par le carton usagé.....	114
Fig. III.41 : Ajustement de l'adsorption du VBB par le carton usagé au modèle de diffusion intra-particulaire.....	115

Fig. III.42 : Effet de la température sur l'adsorption du Victoria bleu basique par le carton usagé.....	117
Fig. III.43 : Tracé de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	118
Fig. III.44 : Observation du CAP au microscope électronique à balayage (M.E.B).....	120
Fig. III.45 : L'EDS global du charbon actif en poudre.....	121
Fig. III.46 : Spectre infra rouge du charbon actif en poudre.....	122
Fig. III.47 : Diffractogramme DRX du charbon actif en poudre.....	123
Fig. III.48 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour le CAP.....	124
Fig. III.49 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.....	125
Fig. III.50 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.....	127
Fig. III.51 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.....	128
Fig. III.52 : Isotherme d'adsorption du VBB sur le CAP.....	130
Fig. III.53 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par le CAP.....	131
Fig. III.54 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par le CAP....	133
Fig. III.55 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour le CAP.....	134
Fig. III.56 : Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par le CAP.....	135
Fig. III.57 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB par le CAP.....	137
Fig. III.58 : Isothermes d'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le CAP (<i>formes non linéaires</i>).....	138
Fig. III.59 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VBB par le CAP.....	140
Fig. III.60 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VBB par le CAP.....	141
Fig. III.61 : Ajustement de l'adsorption du VBB par le CAP au modèle de diffusion intra-particulaire.....	142
Fig. III.62 : Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le CAP.....	145
Fig. III.63 : Tracé de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB sur le CAP...	146

Fig. III.64.a : Spectres infrarouge de la sciure de bois avant (SB) et après adsorption (SB - VBB) de VBB.....	150
Fig. III.64.b : Spectres infrarouge du carton usagé avant (CU) et après adsorption (CU - VBB) de VBB.....	151
Fig. III.64.c : Spectres infrarouge du charbon actif en poudre avant (CAP) et après adsorption (CAP - VBB) de VBB.....	152
Fig. III.65.a : Observation M.E.B de SB avant et après adsorption du VBB.....	154
Fig. III.65.b : Observation M.E.B du CU avant et après adsorption du VBB.....	155
Fig. III.65.c : Observation M.E.B du CAP avant et après adsorption du VBB.....	155
Fig. III.66.a : L'EDS global de la sciure de bois avant (SB) et après adsorption du VBB (SB-VBB).....	156
Fig. III.66.b : L'EDS global du carton usagé avant (CU) et après adsorption du VBB (CU-VBB).....	157
Fig. III.66.c : L'EDS global du charbon actif en poudre avant (CAP) et après adsorption du VBB (CAP-VBB).....	158
Fig. III.67 : Influence de la masse d'adsorbant ajoutée sur la capacité d'adsorption des trois solides.....	159
Fig. III.68 : Dosage de l'adsorbant pour un rendement de rétention de 93%.....	160
Fig. III.69 : Influence du pH la capacité d'adsorption des trois adsorbants.....	161
Fig. III.70 : Variation de la quantité extraite du VBB en fonction des supports à pH optimum de 6.....	161
Fig. III.71 : Influence du Temps sur la capacité d'adsorption.....	162
Fig. III.72 : Répartition des adsorbants en fonction du temps d'équilibre et de la capacité de rétention.....	163
Fig. III.73 : Variation des capacités maximum d'adsorption des trois adsorbants étudiés.....	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Résumé des caractéristiques du colorant utilisé.....	52
Tableau II.2 : Les pourcentages massiques par fraction de diamètre de la sciure de bois.....	54
Tableau III.1 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	78
Tableau III.2 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	80
Tableau III.3 : Paramètres d'isotherme d'Elovich de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	83
Tableau III.4 : Paramètres d'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	84
Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant sur la sciure de bois.....	90
Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.....	93
Tableau III.7 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	107
Tableau III.8 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB par le carton usagé.	108
Tableau III.9 : Paramètres d'isotherme d'elovich de l'adsorption du colorant sur le carton usagé.....	110
Tableau III.10 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	111
Tableau III.11 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant sur le carton usagé.....	116
Tableau III.12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur le carton usagé.....	118
Tableau III.13 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur le CAP...	132

Tableau III.14 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB par le CAP....	133
Tableau III.15 : Paramètres d'isotherme d'Elovich de l'adsorption du VBB sur le CAP.....	136
Tableau III.16 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur le CAP.....	137
Tableau III.17 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VBB sur le CPA.....	143
Tableau III.18: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur le CAP.....	146
Tableau III.19: Comparaison des capacités d'adsorption de certains adsorbants pour l'élimination des colorants basiques à partir des solutions aqueuses.....	166

Introduction Générale

Introduction Générale

De nombreuses filières industrielles (textile, industrie plastique, filière papetière, tannerie...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants synthétiques solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits. Ces colorants peuvent ainsi se retrouver dans les eaux usées. Leur présence dans les eaux, même à l'état de traces est hautement visible et indésirable (CRINI *et al.*, 2009), et si, dans les années soixante – soixante-dix, les seules exigences strictes sur la qualité de l'eau ne portaient que sur les eaux destinées à la consommation humaine, aujourd'hui, et après une évolution réglementaire, le principe peu respecté de « qui pollue paie » se transforme en « qui pollue dépollue » (CRINI et BADOT, 2007). Les problèmes liés à tout type de pollution des eaux sont devenus une préoccupation majeure pour les industriels, ils sont obligés de traiter leurs effluents et retirer les polluants avant tout rejet dans le milieu naturel (CRINI *et al.*, 2009). De plus, et dans le cadre d'un développement et une gestion durable des ressources en eau, il est indispensable d'établir un lien entre les prélèvements d'eau et le renouvellement des stocks. L'utilisation de techniques efficaces et le recyclage sont autant de solutions possibles (OCDE, 1998).

Il existe une multitude de procédés physico-chimiques et biologiques de dépollution des eaux contaminées, notamment par des colorants (CRINI *et al.*, 2009). Certaines des techniques importantes comprennent les processus d'oxydation (AMETA *et al.*, 2013), les processus biologiques (NARESH *et al.*, 2013), les procédés de séparation membranaire (NAVEED et BHATTI, 2006 ; RAMESH KUMAR *et al.*, 2013), et l'adsorption (GHANI *et al.*, 2013 ; UDDIN *et al.*, 2013). Il y a des difficultés énormes lors de l'élimination des colorants de l'eau par l'utilisation des méthodes classiques telles que la précipitation, l'extraction par solvant, la filtration sur membrane et l'oxydation biologique, car ces méthodes ne sont pas efficaces à des concentrations élevées de colorant, elles ont un coût opérationnel élevé, en plus de vrai problème d'évacuation des boues secondaires. Ces causes ont rendu ces méthodes moins attrayantes à l'élimination des colorants présents dans les eaux usées (UNUABONAH *et al.*, 2008). Cependant, l'adsorption a été avérée être une excellente méthode pour l'élimination de colorants dans les eaux usées, en raison de ses avantages importants tels que son faible coût, sa

rentabilité, sa simplicité, son utilisation et sa réalisation faciles, son efficacité par rapport aux méthodes conventionnelles du point de vue économique et environnemental (CRINI et BADOT, 2010 ; ÖZCAN *et al.*, 2006 ; PONNUSAMY et SUBRAMANIAM, 2013).

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants sur un matériau adsorbant (CRINI et BADOT, 2007 ; CRINI *et al.*, 2009). Les charbons actifs sont, en effet, les adsorbants les plus utilisés en raison de leur excellent pouvoir d'adsorption dû à leurs propriétés physico-chimiques et texturales. Ces matériaux à très large spectre capable d'interagir efficacement avec presque tous les polluants notamment les colorants. Cependant les procédés utilisant des charbons actifs ont un inconvénient majeur à savoir leur prix (HASHEMIAN, 2011 ; SHIRSATH et SHRIVASTAVA, 2012). En effet, même si le fort pouvoir adsorbant des charbons actifs, ils posent non seulement des problèmes d'élimination après usage mais, et surtout, de saturation rapide, et des étapes de régénération très coûteuses en énergie, induisant de réels problèmes économiques. Ces dernières années et dans un contexte mondial de réduction globale du volume des déchets, la réutilisation de coproduits de fabrication ou de déchets eux-mêmes fait partie des priorités en matière de développement durable. Les déchets représentent des ressources inutilisées et, dans de nombreux cas, posent de graves problèmes d'élimination (BHARATHI et RAMESH, 2012). Beaucoup d'attention a été accordée aux méthodes de transformation de ces matériaux en produits utiles. Par conséquent de nombreuses études, ont été menées dans ce sens, non seulement pour préserver l'environnement, mais aussi pour remplacer les chers matériaux adsorbants par d'autres matériaux écologiques et à faible coût, appelés les adsorbants non conventionnels. On peut citer, par exemple, les argiles (MOURCHID *et al.*, 2013), les zéolites (ARIYANTO, 2009 ; SAYAL *et al.*, 2012), les alumines (REHMAN *et al.*, 2011), la tourbe (SEPULVEDA et SANTANA, 2013), les biomasses (EL MAGHRABY, 2013), les résidus agricoles (EL-MAGHRABY et EL DEEB, 2011 ; KANAWADE et GAIKWAD, 2011), chitine (ANNADURAI et LEE, 2008), chitosane (MINCEA *et al.*, 2013), noix de coco (ETIM *et al.*, 2013 ; MODILAL *et al.*, 2013), le son de blé (ATA *et al.*, 2012 ; YAO *et al.*, 2012), noyaux de dattes (HADDED et M'HENNI, 2013), coquilles de pistache (RAVANPAYKAR *et al.*, 2012).

Le but de la présente étude est d'explorer la possibilité de la sciure de bois (déchet naturel), et du carton ondulé usagé (déchet ménager) à éliminer un colorant basique, le Victoria bleu basique, en solution aqueuse, et évaluer leur capacité d'adsorption par rapport à l'adsorbant universel, le charbon actif en poudre. Différentes conditions expérimentales influençant le

phénomène de rétention, telles que le temps de contact, le dosage du sorbant, le pH, et la température, ont été ajustées. Les modèles cinétiques d'adsorption, les modèles des isothermes d'équilibre et les paramètres thermodynamiques ont également été évalués.

Ce travail de thèse comporte trois chapitres :

Chapitre I. Etude bibliographique : il comporte une synthèse bibliographique sur les trois adsorbants utilisés et leurs caractéristiques, et donne quelques informations générales sur les colorants et leurs classifications, et sur le phénomène d'adsorption.

Chapitre II. Techniques Expérimentales : il englobe les différents appareillages employés dans la réalisation de ce travail en plus des méthodes expérimentales suivies dans chaque étude.

Chapitre III : Résultats et discussions : il comporte les résultats expérimentaux obtenus et donne les interprétations nécessaires en utilisant les représentations graphiques et les modèles théoriques en plus de certains commentaires.

La thèse se termine par une conclusion générale sur les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I:
Etude Bibliographique

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Presque tout ce que l'on utilise, voire que l'on mange, est coloré par des colorants chimiques naturels ou synthétiques. Bien que l'utilisation des teintures naturelles existe depuis des milliers d'années, l'industrie des colorants ne produit aujourd'hui presque exclusivement que des colorants synthétiques (WILLIAM JOHNSON, 2003). La fondation de cette dernière industrie est universellement attribuée à William Henry Perkin, en raison de sa découverte en 1856 d'un colorant violet qui deviendra plus tard connu sous le nom mauvéine (BERCHE, 2007 ; CHRISTIE, 2001). Son objectif dans un ensemble particulier d'expériences ne visant pas initialement les colorants synthétiques mais de préparer la quinine synthétique, le médicament antipaludique, à partir de l'oxydation de l'allyltoluidine (CHRISTIE, 2001).

Actuellement, et avec une production mondiale de plus de 800 000 t/an, Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine de la papeterie, agroalimentaire, cosmétique et clinique, mais plus particulièrement dans le secteur des industries textiles, où toutes les gammes de couleurs sont représentées. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement (BEN MANSOUR *et al.*, 2011).

Dans cette partie du travail nous avons rappelé dans un premier temps les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et puis abordé les techniques les plus répandues à la dépollution des rejets textiles.

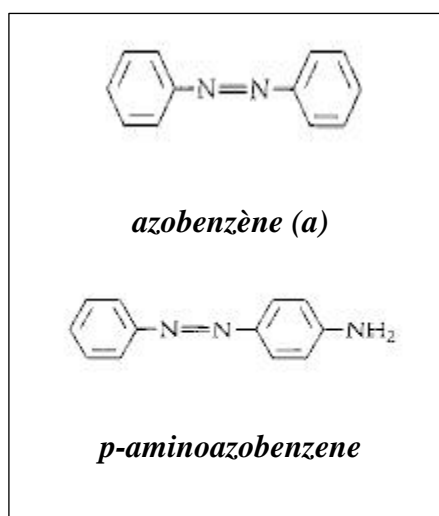
I.1. LES COLORANTS SYNTHETIQUES

I.1.1. Généralités

La couleur est introduite dans les matériaux de teinture à l'aide de substances connues comme colorants (SHARMA et SANGHI, 2012). Généralement, un colorant est un composé organique (DUNN, 2008 ; SHARMA et SANGHI, 2012 ; SINGH, 2002) aromatique (DUNN, 2008) soluble coloré (SHARMA et SANGHI, 2012), il peut être utilisé pour conférer la couleur sur

un substrat tel que du tissu, du papier, du plastique ou de cuir de manière raisonnablement permanente. Le colorant doit résister à une lessive normale ou à un nettoyage et stable à la lumière. Aujourd'hui, la plupart des colorants disponibles sont des colorants synthétiques préparés à partir de composés aromatiques qui sont obtenues à partir de goudron de houille ou de pétrole (SINGH, 2002).

Ces composés absorbent des longueurs d'onde de la lumière de manière sélective dans le spectre électromagnétique visible (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010 ; LANDI, 1998 ; MAC DOUGALL, 2002 ; PUNJ, 2008 ; TIMAR-BALAZSY et EASTOP, 2011) (350-700 nm) (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010 ; LANDI, 1998 ; MAC DOUGALL, 2002 ; PUNJ, 2008), l'absorption dans cette région est entièrement due à la présence de chromophores et auxochromes (ERKUR, 2010 ; LANDI, 1998 ; MAC DOUGALL, 2002 ; PUNJ, 2008 ; TIMAR-BALAZSY et EASTOP, 2011). Par exemple, l'azobenzène (a) sans groupes auxochromes, est presque incolore. Le p-aminoazobenzène (b) qui contient un groupe auxochromique aminé, est coloré (TIMAR-BALAZSY et EASTOP, 2011).



Les chromophores sont considérés comme des groupes d'atomes responsables de la couleur dans la molécule et les groupes auxochromes améliorent et renforcent la couleur de la molécule (MAC DOUGALL, 2002 ; SHARMA et SANGHI, 2012). Les chromophores sont généralement des groupes attracteurs d'électrons (MAC DOUGALL, 2002) c.à.d. des systèmes électroniques avec des doubles liaisons conjuguées (ERKURT, 2010 ; MAC DOUGALL, 2002) [par exemple -C=C-, -C=O-, -N=N-, -NO₂ (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010 ; LANDI, 1998 ; MAC DOUGALL, 2002 ; SHARMA et SANGHI, 2012), -C=N- (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010 ; MAC DOUGALL, 2002 ; SHARMA et SANGHI, 2012), -N=O]. Les groups

azo (-N=N-) et nitroso (-N=O) peuvent donner de la couleur quand ils sont seuls, mais pour une couleur intense, la conjugaison de deux ou plusieurs groupes est nécessaire (LANDI, 1998).

Les auxochromes sont des groupes donneurs d'électrons c.à.d. des groupes avec des paires d'électrons libres (MAC DOUGALL, 2002) qui causent (ERKURT, 2010) et augmentent l'intensité de la couleur du chromophore (LANDI, 1998 ; SHARMA et SANGHI, 2012) par modification de l'énergie globale du système d'électrons (ERKURT, 2010) et déplacement de l'absorption à des longueurs d'onde de la lumière (LANDI, 1998 ; SHARMA et SANGHI, 2012) [par exemple -COOH, -SO₃H (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010), -NH₃, -OH (DUNN, 2008 ; ERKURT, 2010 ; MAC DOUGALL, 2002; SHARMA et SANGHI, 2012)].

Une succession de changements de couleur d'un colorant synthétique, par exemple jaune-orange-rouge peut être produite dans le chromophore par une ou plusieurs substitutions à la fois des auxochromes sélectionnés (MAC DOUGALL, 2002).

I.1.2. Propriétés des colorants

Les colorants textiles ont quatre propriétés importantes :

(1) Couleur intense.

Solubilité en solution aqueuse, soit de façon permanente ou temporaire lors de la teinture.

(2) La capacité d'être absorbés et retenus par la fibre (substantivité) ou à être combinés chimiquement avec elle (réactivité).

(3) Solidité, c'est-à-dire la capacité à résister aux traitements qui subissent les matières textiles dans les processus de fabrication et en utilisation normale (ROY CHOUDHURY, 2006 ; UMNEY et RIVERS, 2003).

I.1.3. Utilisation

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans diverses branches de l'industrie textile, industries des pâtes et papiers, industries de tannage du cuir, industries alimentaires, recherche agricole, colorants capillaires, etc. Des colorants synthétiques ont été utilisés pour contrôler l'efficacité des eaux usées, et la détermination de la surface de la boue activée (SHARMA et SANGHI, 2012).

L'application, d'un colorant dépend de sa structure moléculaire et de son interaction avec le substrat. Par exemple les colorants réactifs forment des liaisons covalentes (forte interaction) avec les groupes –OH, –NH, ou –SH du substrat, les colorants acides et basiques interagissent avec les espèces ioniques correspondantes contenues dans le substrat par une liaison ionique (les colorants acides interagissent avec des cations et les colorants basiques avec des anions). La fabrication prend en considération toutes ces propriétés pour sélectionner les colorants utilisés dans l'industrie (DUNN, 2008).

I.1.4. Classification des colorants

Tous les colorants synthétiques ont été classés sous différentes façons, par exemple en fonction de la nature des tissus à teindre, les produits intermédiaires à partir desquels ils sont préparés, les méthodes d'application, la composition et la structure chimique, mais les deux dernières méthodes sont très importantes :

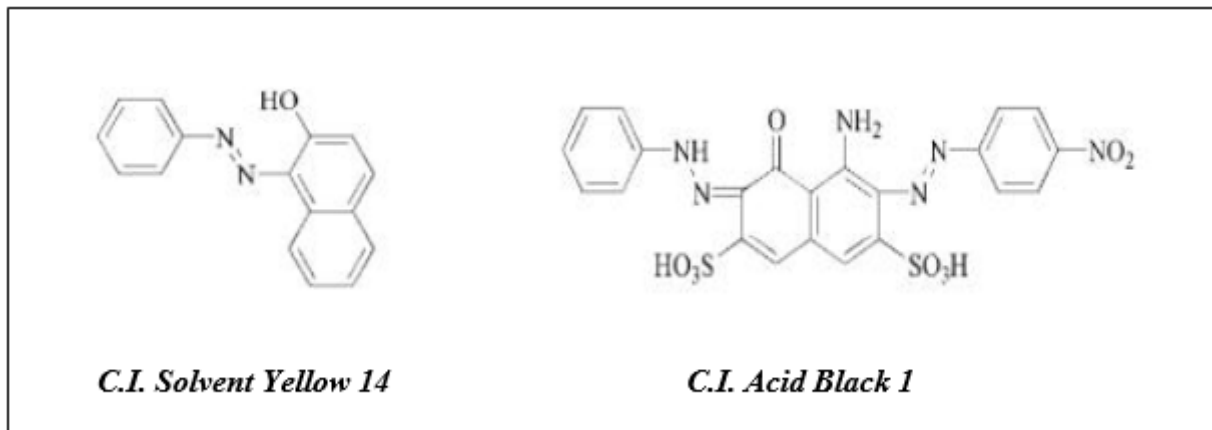
I.1.4.1. Classification selon la constitution chimique

Cette classification est principalement utile pour les chimistes qui sont intéressés par la constitution chimique du colorant (AGARWAL, 2006), elle peut être basée sur la caractéristique du groupe chromophore (MALIK et GROHMANN, 2012 ; SHANMUGAM et SATHISHKUMAR, 2009).

➤ *Les colorants azoïques*

Comme son nom l'indique, les colorants azoïques sont des composés qui contiennent des groupes azoïques (-N=N-) liés à un groupe méthine ou à un atome de carbone hybridé sp^2 d'un cycle aromatique. Les groupes azoïques sont pour la plupart liés à des noyaux de benzène ou naphthalène. Parfois, ils sont aussi attachés aux hétérocycles aromatiques (par exemple, les pyrazoles) ou à des groupes aliphatiques énolisables (par exemple, 3-oxobutanoates) (ZOLLINGER, 2003).

Les structures typiques sont (HUNGER, 2003) :

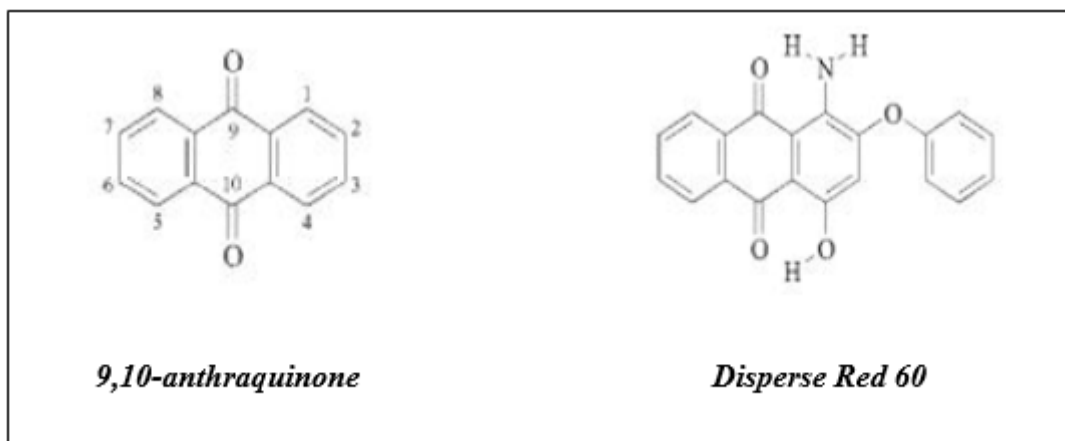


En ce qui concerne à la fois le nombre et le volume de production, les colorants azoïques sont de loin le plus grand groupe de colorants (ZOLLINGER, 2003). Ils sont largement utilisés sur les produits cellulosiques, et trouvent une application limitée sur l'acrylique, nylon et polyester (SEKHRI, 2011).

➤ *Les colorants anthraquinoniques*

C'est la deuxième catégorie la plus importante de colorants. Contrairement aux colorants azoïques, qui n'ont pas de contrepartie Naturelle, tous les principaux colorants rouges naturels étaient anthraquinoniques (HUNGER, 2003).

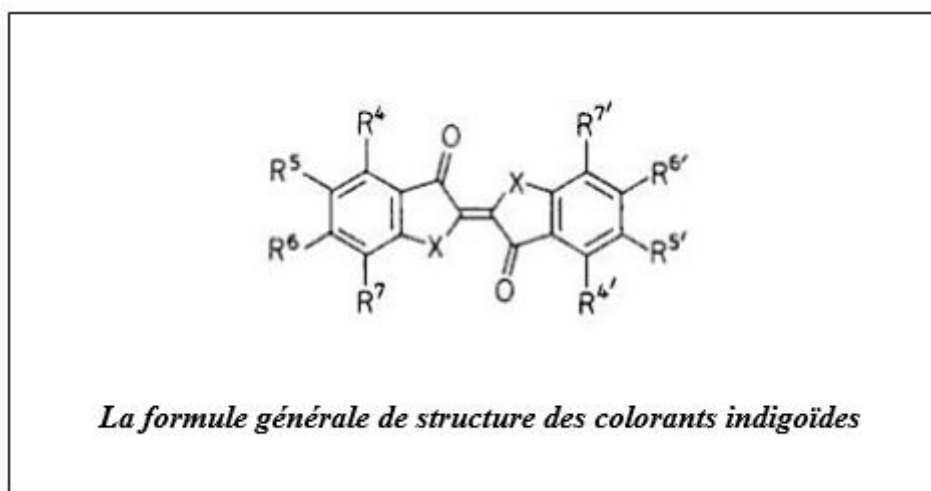
Les colorants anthraquinoniques ont une anthraquinone comme base et le groupe carbonyle (>C=O) en tant que chromophore (KANERVA *et al.*, 2000). Ils sont basés sur la 9,10-anthraquinone, qui est essentiellement incolore. Pour produire des colorants utiles pour le commerce, des groupes fortement donneurs d'électrons tels que le groupe amino ou le groupe hydroxyle sont introduits dans une ou plusieurs des quatre positions α (1, 4, 5, et 8)



Les principaux avantages de colorants anthraquinoniques, leur bonne solidité, leur brillance, et notamment, leur bonne résistance à la lumière, mais leur importance a diminuée en raison de leur faible rapport coût-efficacité (HUNGER, 2003).

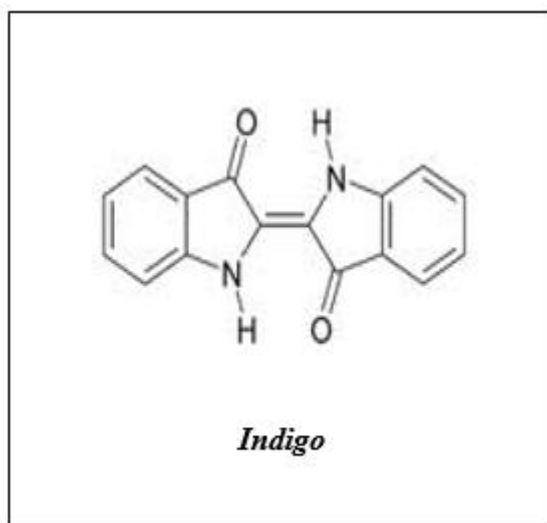
➤ **Les colorants indigoïdes**

Les indigoïdes sont un groupe de colorants carbonyliques (ZOLLINGER, 2003) avec le chromophore représenté sur la figure suivante (EAGLESON, 1993).



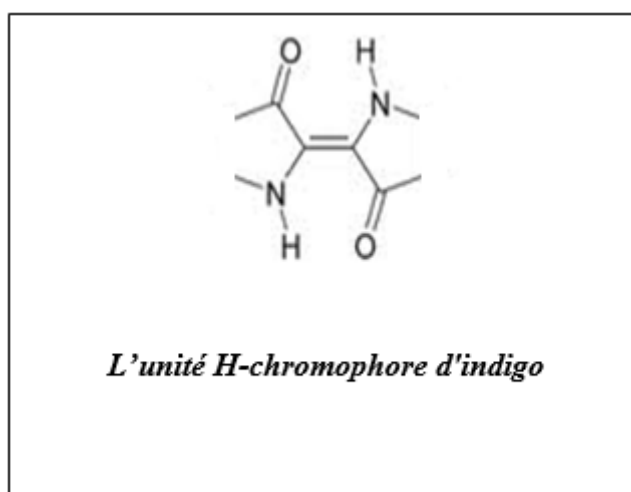
Ce groupe de colorants est basé (PODCZECK et JONES, 2004), nommé (ZOLLINGER, 2003) et structurellement similaire à l'indigo (EAGLESON, 1993). L'indigo, le système parent de ce groupe de colorants (CHRISTIE, 2001), est l'un des plus anciens colorants naturels connus (CHRISTIE, 2001 ; GRIBBLE, 2010 ; HUNGER, 2003 ; ZOLLINGER, 2003). Bien que de nombreux colorants indigoïdes ont été synthétisés, que l'indigo se trouve dans la nature (HEATON, 1994 ; HUNGER, 2003 ; PODCZECK et JONES, 2004), et il est de toute importance majeure aujourd'hui (HEATON, 1994 ; HUNGER, 2003).

L'indigo est basé sur l'indole (GRIBBLE, 2010), il a deux molécules d'isatine liées par une liaison double (CHRISTIE, 2001 ; KHANNA *et al.*, 2006 ; PODCZECK et JONES, 2004).



La couleur de l'indigo dépend essentiellement de son environnement. Il est connu que, dans la phase vapeur, la seule situation dans laquelle il se rapproche d'un état monomoléculaire, l'indigo est rouge. En solution, et dans les solvants non polaires, il est violet, tandis que dans les solvants polaires, il est bleu. À l'état solide, et lorsqu'il est appliqué sur le tissu comme un colorant de cuve, il est bleu.

Il est généralement admis que l'unité structurale de base responsable de la couleur de l'indigo est comme il est illustré dans la figure suivante :

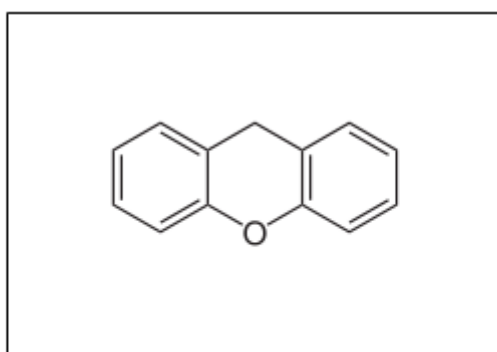


Elle se compose de deux groupes donneurs d'électrons (NH) et deux de groupes accepteurs d'électrons (C=O), "croix-conjugué" par un pont éthylène, ce que l'on appelle le H-chromophore, et cela donne lieu à une absorption bathochromique (CHRISTIE, 2001).

L'indigo est utilisé pour la teinture des jeans, et autres articles en denim, il est à la mode parce qu'il s'efface progressivement pour donner des nuances de bleu pâle (CHRISTIE, 2001 ; HEATON, 1994 ; HUNGER, 2003). Quelques-uns du groupe de colorants indigoïdes sont remarquables par leur brillance de l'ombre. Cette caractéristique combinée à faible résistance au lavage et de blanchiment de certains des colorants les rend souhaitables pour de nombreuses utilisations. Les colorants indigoïdes ont une faible substantivité pour la cellulose. La substantivité peut être encore réduite de sorte que le colorant reste en grande partie à la surface appelé anneau de teinture ces anneaux colorés sont soumis à la pierre ou des enzymes, ceux qui éliminent des colorants de façon aléatoire à partir des parties de la surface d'exposition. Ce style populaire est utilisable en jean délavé ou en tissus de denim (ROY CHOUDHURY, 2006).

➤ *Les colorants xanthènes*

Ce groupe donne lieu à des colorants fluorescents, brillants ayant de couleurs qui varient du rouge à jaune (SINGH, 2002), et qui sont basés chimiquement sur un noyau xanthène (PODCZECK et JONES, 2004). Ils sont obtenus à partir de xanthène par l'introduction d'auxochromes comme le groupe amino ou hydroxyle en positions 3 et 6, à savoir, la position para par rapport à l'atome de carbone reliant les deux noyaux benzéniques (SINGH, 2002).



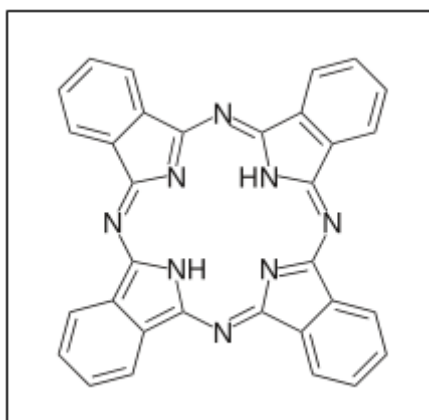
Xanthène (DEMCHENKO, 2010 ; SINGH, 2002)

L'une des plus importantes classes de colorants fluorescents comprenant la fluorescéine, les éosines, et les rhodamines. Les colorants xanthènes ont été utilisés dans divers domaines comme suite :

- (1) Agents de traçage dans la pollution des eaux ;
- (2) Les études sur la pulvérisation aérienne de pesticides ;
- (3) Agents colorants dans les médicaments, les cosmétiques, les textiles et les encres ;
- (4) Colorants lasers (DEMCHENKO, 2010).

➤ *Les phtalocyanines*

Les phtalocyanines sont des colorants industriels importants (STEED et ATWOOD, 2009) qui forment des complexes métalliques (BRUNELLE et CRAWFORD, 2003). Ce sont des macrocycles (BRUNELLE et CRAWFORD, 2003 ; JIANG, 2010) aromatiques planaires (JIANG, 2010) composés de quatre unités isoindole (BRUNELLE et CRAWFORD, 2003) (BRUNELLE et CRAWFORD, 2003 ; JIANG, 2010) présentant un nuage de 18 électrons π aromatiques délocalisés sur un arrangement d'atomes de carbone et d'azote alternés (JIANG, 2010).

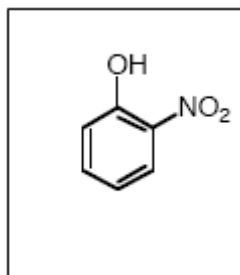


Il est facile de faire varier la couleur des complexes de phtalocyanine par un changement de substituant R et la nature du métal noyé (STEED et ATWOOD, 2009) ; les deux atomes d'hydrogène de la cavité centrale peuvent être remplacés par plus de 70 métaux et une variété de substituant peut être constituée, à la fois à la périphérie du macrocycle et / ou à des positions axiales, ce qui permet d'affiner les propriétés physiques (JIANG, 2010). Par exemple, la phtalocyanine bleue avec R=H, la phtalocyanine verte avec R=Cl

Les phtalocyanines sont des composés thermiquement et chimiquement stables (JIANG, 2010), ils sont aussi très stables à la lumière. Ceux-ci sont très utiles comme des peintures : imprimerie, matières plastiques synthétiques, fibres synthétiques, caoutchouc, etc. (SINGH, 2002).

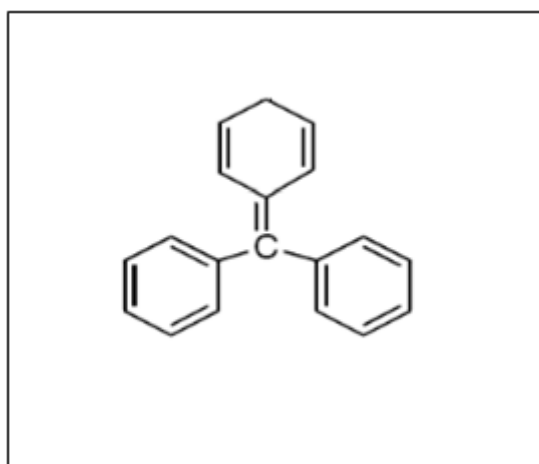
➤ *Les colorants nitrés et nitrosés*

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (BARKA, 2008).



➤ *Les colorants triphénylméthanés*

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (HAMMAMI, 2008).



I.1.4.2. Classification tinctoriale (BARKA, 2008)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature

de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ *Les colorants acides ou anioniques*

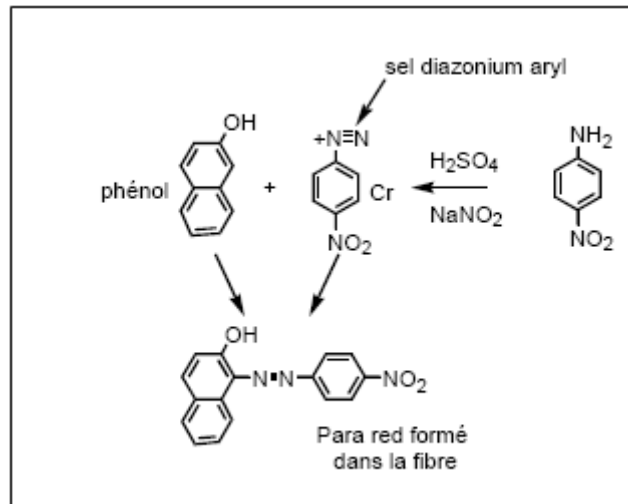
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

➤ *Les colorants basiques ou cationiques*

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

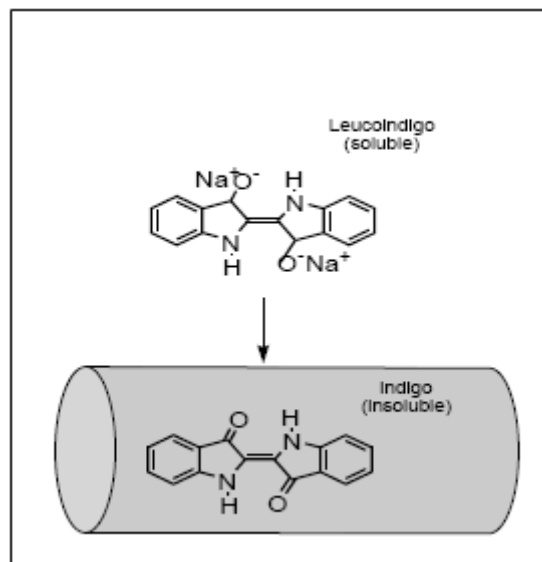
➤ *Les colorants développés ou azoïques insolubles*

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



➤ *Les colorants de cuve*

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



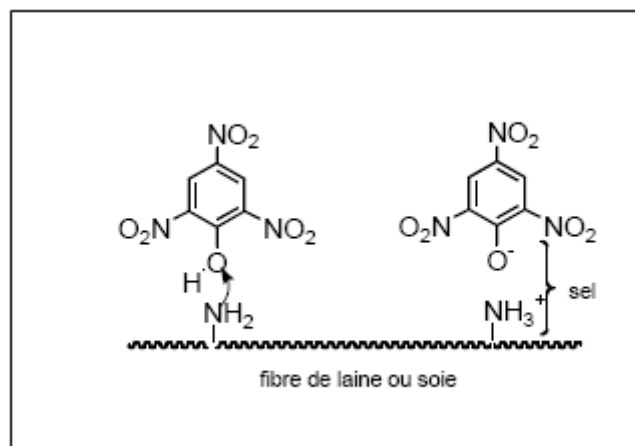
➤ *Les colorants réactifs*

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une

liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

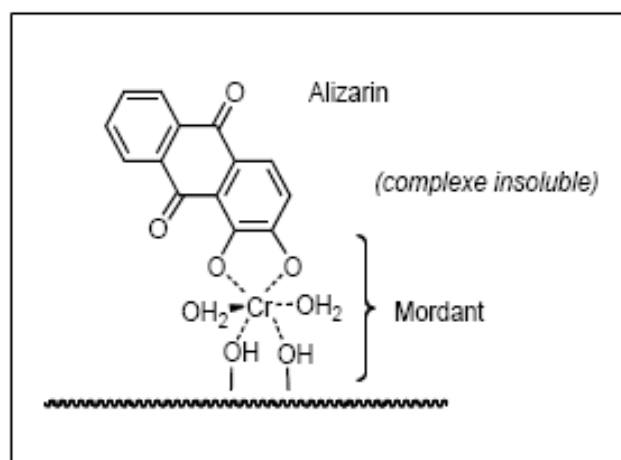
➤ *Les colorants directs*

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



➤ *Les colorants à mordants*

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



➤ *Les colorants dispersés*

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.2. PROCÉDES DE TRAITEMENTS DES EAUX COLOREES

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La dépollution nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.2.1. Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire.

I.2.1.1. Adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la décoloration des eaux mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption (NAMANE *et al.*, 2005 ; YEDDOU et BENSMAILI, 2005).

I.2.1.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La

nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les colorants dispersés ou de cuve (TAYLOR et JACOBS, 1996 ; VANDER BRUGGEN *et al.*, 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension (ANSELME et JACOBS ; 1996).

Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants (HITZ *et al.*, 1978).

I.2.1.3. Méthode physico-chimique : coagulation – floculation

La coagulation consiste principalement à déstabiliser les particules colloïdales dans l'eau de façon à permettre leur agglomération en particules de taille plus importante faciles à éliminer (BURTON *et al.*, 2007 ; DRECHSEL *et al.*, 2011 ; GROSCLAUDE, 1999 ; SINCERO et SINCERO, 2003). Les colloïdes présents dans les eaux naturelles étant chargés négativement, on utilise comme coagulant des sels minéraux à cations polyvalents et principalement les sels de fer et d'aluminium. Les coagulants sont mélangés à l'eau grâce à une agitation rapide. Une fois les particules déstabilisées, une agitation plus lente permet d'agglomérer les particules de façon à former des floccs de tailles et de poids importants, ces plus gros agrégats se décantent ensuite et se séparent de la phase liquide (GROSCLAUDE, 1999).

I.2.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont les plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux, elles reposent sur la destruction des polluants, et elles peuvent être réalisées, soit par des procédés classiques (destruction partielle des matières organiques) mettant en œuvre un oxydant désinfectant tel que le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2), ou l'ozone (O_3) (CRINI et BADOT, 2007), soit par des procédés d'oxydation avancée qui font intervenir une espèce chimique fortement oxydante telle que le radical hydroxyle (AL-KDASI *et al.*, 2004 ; CRINI et BADOT, 2007) grâce à une combinaison de l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'irradiation UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) qui a montré son efficacité pour oxyder et traiter les eaux usées textiles (AL-KDASI *et al.*, 2004). Le pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité de détruire quasiment toute la matière organique biodégradable ou non (CRINI et BADOT, 2007).

Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant pour les eaux usées. Une fois dissous dans l'eau, il réagit avec un grand nombre de composés organiques de deux manières différentes : soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte à travers la formation d'oxydants secondaires comme le radical hydroxyle (CHIRON *et al.*, 2000 ; THANH *et al.*, 2011). L'ozone est mis en contact avec l'eau dans des colonnes dites d'ozonation à contre courant (DENIS, 2011), il peut décolorer tous les colorants textiles à l'exception des colorants non solubles, dispersés, et colorants de cuve qui réagissent lentement et prendre plus de temps (ABDOU *et al.*, 2008 ; ADINEW, 2012 ; AL-KDASI *et al.*, 2004 ; FAHMI *et al.*, 2011 ; KHAN *et al.*, 2010 ; SINGH *et al.*, 2010). En outre, il a été démontré que l'élimination des colorants textiles à l'aide de l'ozonation des eaux usées est dépendait beaucoup de la concentration de colorant (ABDOU *et al.*, 2008 ; AL-KDASI *et al.*, 2004 ; KHAN *et al.*, 2010 ; KONSOWA *et al.*, 2010 ; THANH *et al.*, 2011).

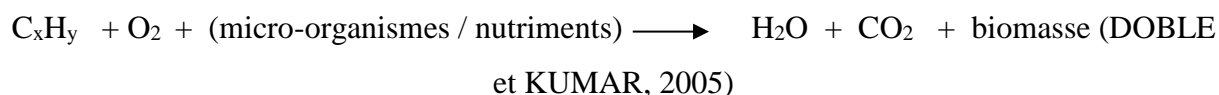
I.2.3. Méthodes biologiques

Le traitement biologique est habituellement la partie la plus importante du traitement des eaux usées textile (LACASSE et BAUMANN, 2004). Ses méthodes sont généralement considérées comme respectueuses de l'environnement (PAŹDZIOR *et al.*, 2009), pas chères (BABU *et al.*, 2011 ; PAŹDZIOR *et al.*, 2009 ; TÜNAY *et al.*, 2010), offre des rendements élevés dans l'élimination de la DCO (SOLANKI *et al.*, 2013 ; TÜNAY *et al.*, 2010), simples et faciles à appliquer pour éliminer les composés organiques dans les eaux usées textile (BABU *et al.*, 2011). Elles sont basées sur la consommation de la matière organique par des micro-organismes qui comprennent les bactéries, les virus, les algues et les protozoaires. La connaissance du métabolisme de chaque espèce de micro-organisme est nécessaire pour contrôler efficacement le processus de traitement (CARTY *et al.*, 1997).

Les bactéries sont des micro-organismes les plus utilisés (CARTY *et al.*, 1997) ; ces organismes unicellulaires se décomposent directement la matière polluante présente dans les eaux usées (CARTY *et al.*, 1997 ; LACASSE et BAUMANN, 2004) en matière cytosique, ou en gaz tel que le dioxyde de carbone, ou le méthane (LACASSE et BAUMANN, 2004). Les bactéries peuvent être sous-divisées en différents groupes (CARTY *et al.*, 1997) :

▪ Pour les bactéries aérobies, l'oxygène est nécessaire pour briser et digérer les polluants. Elles utilisent le carbone organique présent dans les effluents comme sa source de carbone et d'énergie. Les molécules organiques complexes finalemment se convertir en biomasse microbienne (boues), de dioxyde de carbone (CO₂), et de l'eau (H₂O) (CERVANTES *et al.*, 2006 ; DOBLE et KUMAR, 2005).

Le processus aérobie peut être représenté par :



Les traitements aérobies sont généralement utilisés pour les eaux usées avec faible teneur en matière organique (LACASSE et BAUMANN, 2004). Le degré de dégradation est en corrélation avec le taux de consommation d'oxygène (DOBLE et KUMAR, 2005).

▪ Les bactéries anaérobies fonctionnent en l'absence d'oxygène (CARTY *et al.*, 1997 ; DOBLE et KUMAR, 2005 ; LACASSE et BAUMANN, 2004). Les molécules organiques complexes sont décomposées en CO₂ et en méthane. Le bioprocédé peut être représenté par :



La quantité du méthane produite varie en fonction de la quantité de matières organiques introduite dans le réacteur et la température opérationnelle (DOBLE et KUMAR, 2005).

Les systèmes anaérobies sont principalement utilisés si la concentration des polluants organiques est élevée. Toutefois, une élimination complète des impuretés organiques est rarement possible, et, par conséquent, le traitement anaérobie est principalement utilisé comme étape préliminaire de nettoyage dans les processus du traitement des eaux usées fortement chargées (LACASSE et BAUMANN, 2004).

▪ Les micro-organismes facultatifs ont la capacité de fonctionner en présence et absence d'oxygène (CARTY *et al.*, 1997).

Les colorants textiles peuvent rarement être dégradés en aérobie ; les colorants azoïques peuvent être réduits en anaérobie pour produire des amines aromatiques incolores (BABU *et al.*, 2011). Ces derniers ne peuvent pas être dégradés de plus dans des conditions anaérobies.

Cependant, les amines aromatiques peuvent être dégradées dans des conditions aérobies. La biodégradation totale des colorants azoïques nécessite généralement une combinaison de deux étapes : la réduction anaérobie de la liaison azoïque et la dégradation aérobie des amines aromatiques formées (PAŹDZIOR *et al.*, 2009).

I.3. LES ADSORBANTS UTILISÉS

I.3.1. Le charbon actif en poudre

I.3.1.1. Généralité

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles (BANSAL *et al.*, 1988). Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications (DERBYSHIRE *et al.*, 2001).

I.3.1.2. Principales applications

Les charbons actifs commerciaux (CAC) sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydrométallurgique. Les CA ont également une action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit dans les procédés de déchloration. Enfin, un autre intérêt majeur de l'utilisation de CA est de ne pas générer de sous-produits contrairement aux méthodes chimiques d'oxydation. Dans le traitement des eaux, les CAC sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles, et également chez le particulier. Dans la filière de potabilisation d'une eau, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau (CA en poudres ou CAP), ou

pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire (CA en grains ou CAG). Les CA interviennent aussi dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation d'eau de l'habitation. Ce secteur est actuellement en plein développement (REFFAS, 2010).

I.3.1.3. Origine et fabrication du charbon actif

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) (BAUDU *et al.*, 1989 ; BRASQUET *et al.*, 1996).

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500 – 2000 m².g⁻¹).

Les procédés industriels de production de charbon actif comportent généralement trois étapes. L'étape de séchage de la matière première est suivie d'une étape de pyrolyse ou décomposition thermique du matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (entre 400 et 600 °C durant 5 à 6 heures). Lors de cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire qui constitue la troisième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique (SLASLI *et al.*, 2004 ; STOECKLI, 1990). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon. Il existe deux procédés d'activation. L'activation physique consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence d'air ou de vapeur d'eau, voire de dioxyde de carbone. L'activation

chimique est un procédé alternatif de traitement chimique par l'acide phosphorique (par exemple) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus.

I.3.1.4. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est assez voisine de celle du graphite (Figure I.1). Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, similaires aux cycles aromatiques (COOKSON, 1978 ; SMISEK et CERNY, 1970).

Au niveau de chaque couche, chaque atome de carbone est lié à trois autres par des liaisons σ (hybridation sp^2) et possède un électron π délocalisé (liaison inter atomique C-C de 1,42 Å et elles sont disposées suivant la séquence ABAB).

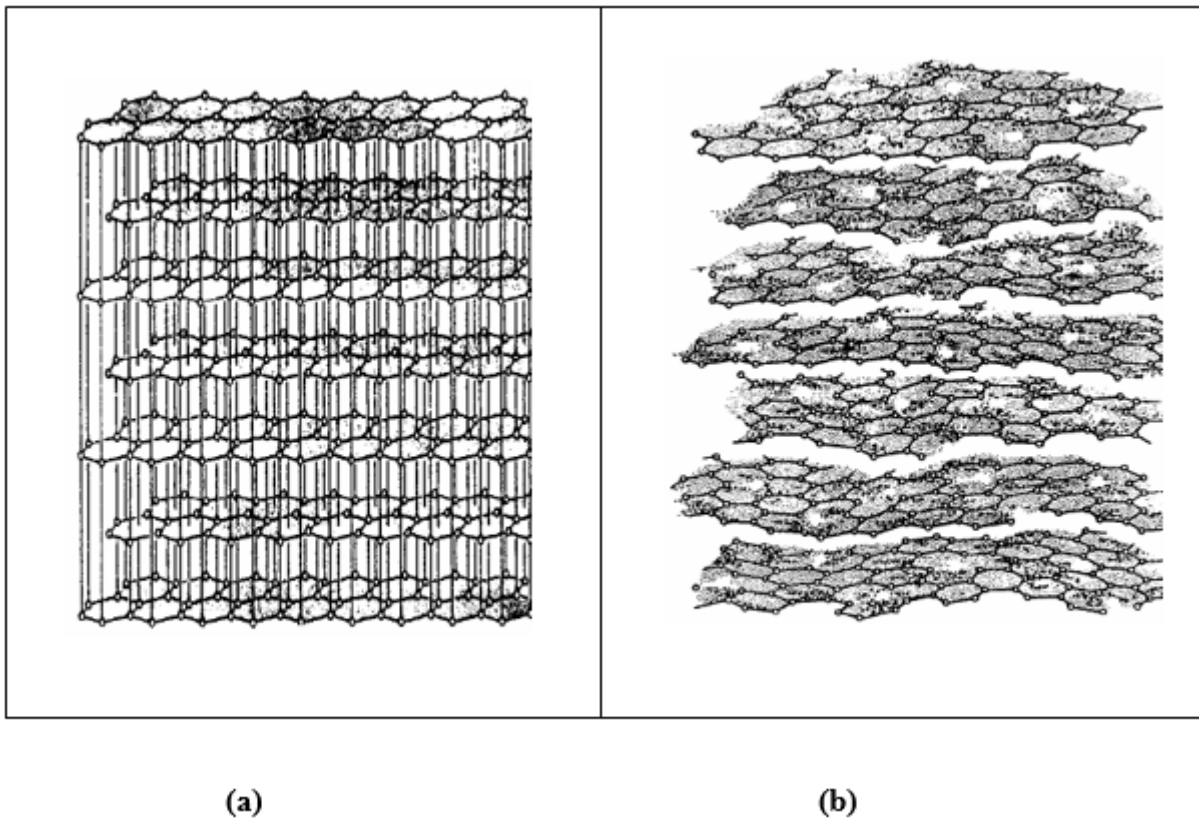


Fig. I.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) (COOKSON,1978 ; SMISEK et CERNY, 1970).

Les analyses de diffraction aux rayons X ont permis de montrer qu'un charbon actif est constitué par un agencement désordonné de microcristaux de taille variable (5 à 150 Å) et possédant une

structure graphitique (COOKSON,1978). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. La présence d'autres éléments (oxygène, hydrogène, métaux...) conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux (MATTSON et MARK, 1971).

I.3.1.5. Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille (DUBININ, 1955) en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (Figure I.2).

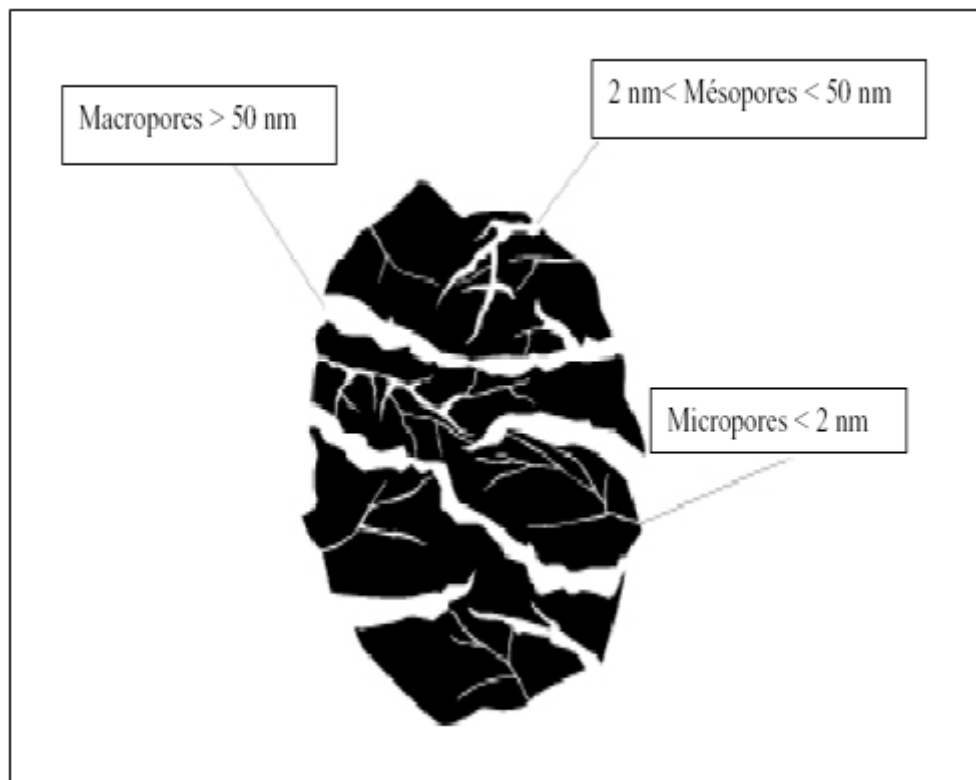


Fig. I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif

Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500 Å et peut atteindre 20 000 Å. Leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL.g⁻¹ et leur faible aire massique (0,5 à 2 m².g⁻¹) indique qu'ils ne jouent pas un rôle important sur les capacités d'adsorption.

Les mésopores possèdent un rayon compris entre 20 et 500 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL.g⁻¹ et une aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale

du charbon (soit 25 à 75 m².g⁻¹). Selon la classification de DUBININ (DUBININ, 1955), les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores.

Les micropores constituent généralement 95 % de l'aire massique totale. Leur rayon inférieur à 18-20 Å correspond à la taille de molécules simples. Le volume microporeux est compris entre 0,15 et 0,50 mL.g⁻¹.

Selon DUBININ (DUBININ, 1955), les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif. Les pores de transition branchés sur les macropores contrôlent le passage des adsorbats vers les micropores.

La porosité peut limiter les capacités d'adsorption du matériau vis-à-vis des molécules organiques de haute masse moléculaire et intervenir sur la vitesse de diffusion des adsorbats à l'intérieur de la particule de charbon actif. Notons également que la taille des bactéries (> 0,2 µm) ne leur permet pas de pénétrer dans les micropores et les mésopores (DE LAAT, 1988).

I.3.1.6. Surface spécifique d'un adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (en m².g⁻¹). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche « q_m » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Figure I. 3). La surface microporeuse S_m, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.

La surface externe, qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuilletts aromatiques, varie entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ.

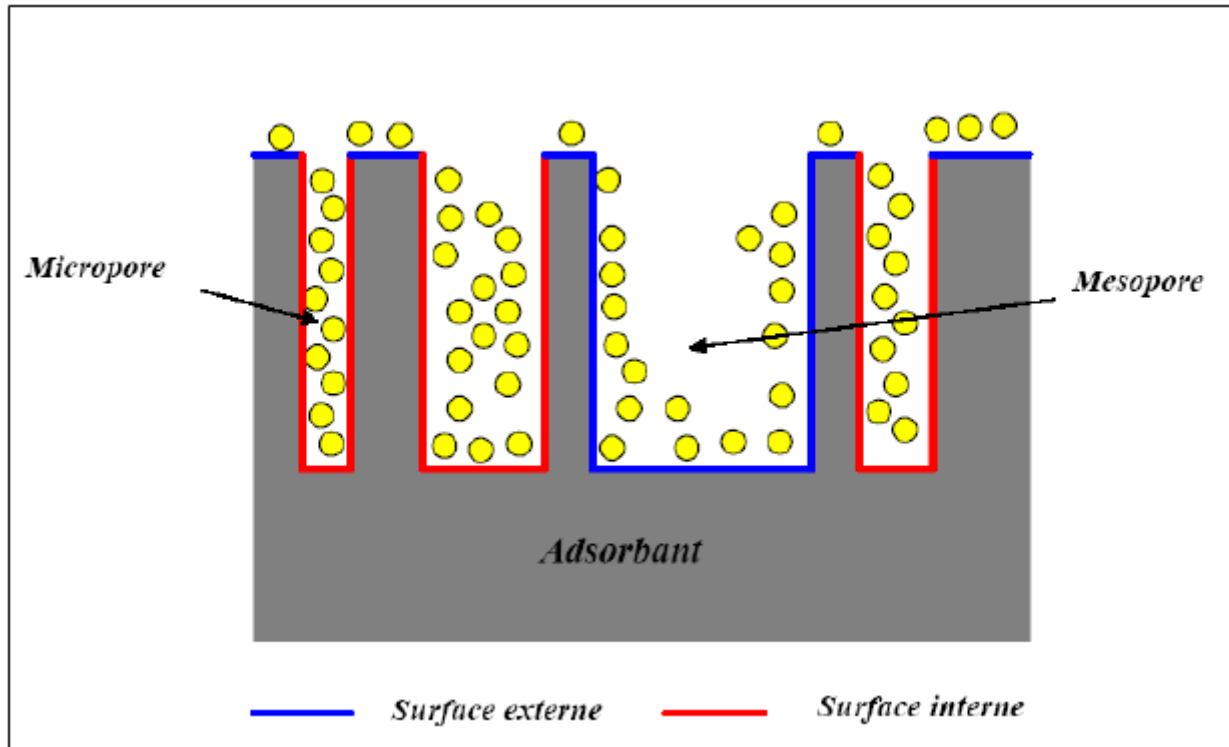


Fig. I.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif (BOEHM, 1966).

I.3.1.7. Propriétés superficielles du charbon actif

Les irrégularités de la structure microcristalline du charbon actif et la présence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface du matériau dont la nature dépend essentiellement du matériau initial et des procédés d'activation (BOEHM, 1966). Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

Alors que la nature des fonctions chimiques basiques reste encore très hypothétique, différentes techniques (titrimétriques, polarographiques, spectrométriques) ont permis de caractériser un certain nombre de groupements fonctionnels (Figure I.4).

Les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique.

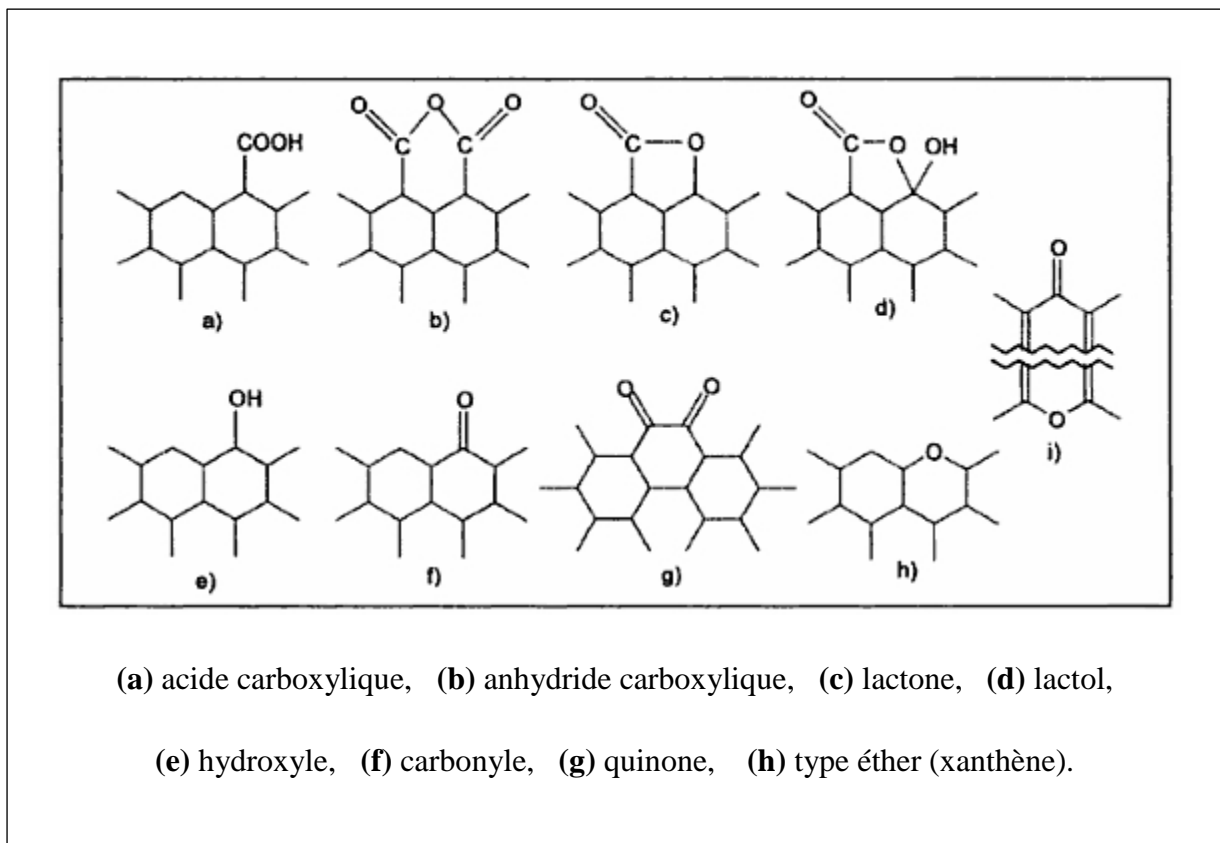


Fig. I.4 : Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif (BOEHM, 1966).

Il existe également des charbons à caractère basique dont les « fonctions » peuvent être dosées par un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure I.5. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

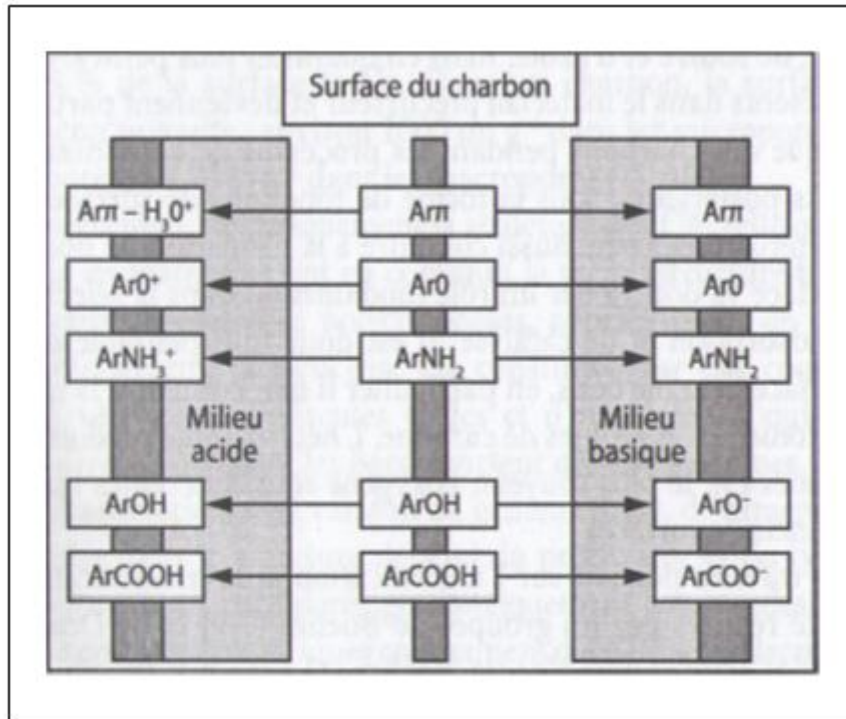


Fig. I.5 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse (RADOVIC *et al.*, 2000).

La Figure I.5 montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons π des plans de base ($Ar\pi$) pour la charge développée à la surface des CA en solution aqueuse. Il y a deux sources principales de charge positive : les fonctions oxygénées de nature basique (pyrones, chromènes), et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre les plans de base qui agissent comme des bases de Lewis par exemple pour les molécules d'eau qui donne H_3O^+ . Dans les charbons riches en azote, il peut aussi se produire une protonation des groupes amine. La capacité de la surface du charbon pour acquérir une charge positive ou négative varie selon le pH du milieu. En effet, la charge dépend de la valeur du pH_{pzc} , qui correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface du charbon a une charge nulle. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} du charbon, celui-ci à un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Quand le pH du milieu est supérieur au pH_{pzc} du charbon, la surface de celui-ci présente une charge négative, qui favorise, dans ce cas, l'adsorption des espèces cationiques (par exemple dans les fonctions carboxyliques non protonées) (REFFAS, 2010).

I.3.2. La sciure de bois

Le bois est un matériau composite, tant en terme structural qu'au niveau de sa composition chimique. Sa structure est cellulaire et poreuse. Il est sans doute l'écomatériau par excellence. Cette partie du travail est consacrée seulement à la description de sa composition chimique.

I.3.2.1. Composition chimique du bois

Le bois est constitué trois substances de base, auxquelles s'ajoutent des constituants secondaires. Les trois constituants principaux sont la cellulose (de 40 à 60% du bois), l'hémicellulose (de 15 à 35%), et la lignine (de 20 à 30%) (LEMAITRE, 2012).

I.3.2.1.1. La cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire dont l'unité de base est le β -D-glucose, ou plus exactement un dimère du glucose, le cellobiose. Les unités sont liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1-4) (NAVI et HEGER, 2005).

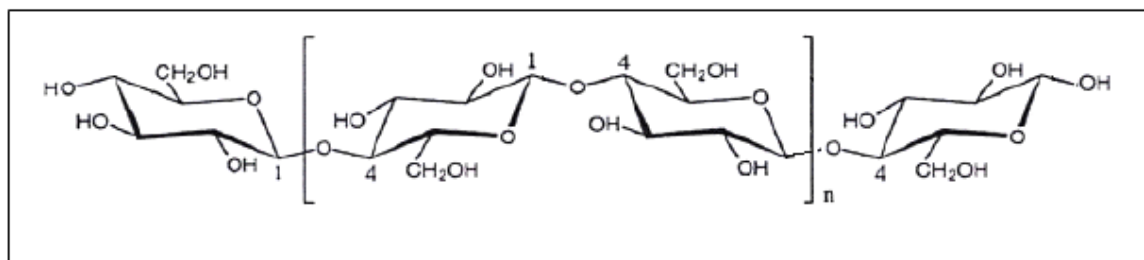


Fig. I.6 : Formule chimique de la cellulose (NAVI et HEGER, 2005).

La cristallisation de la cellulose est rendue possible par le caractère linéaire de la chaîne, ainsi que par les ponts hydrogènes entre les groupes hydroxyles de ses macromolécules. D'autre part, les ponts hydrogènes entre les oxygènes des cycles pyranoses et les groupes hydroxyles rigidifient la chaîne de la cellulose (NAVI et HEGER, 2005).

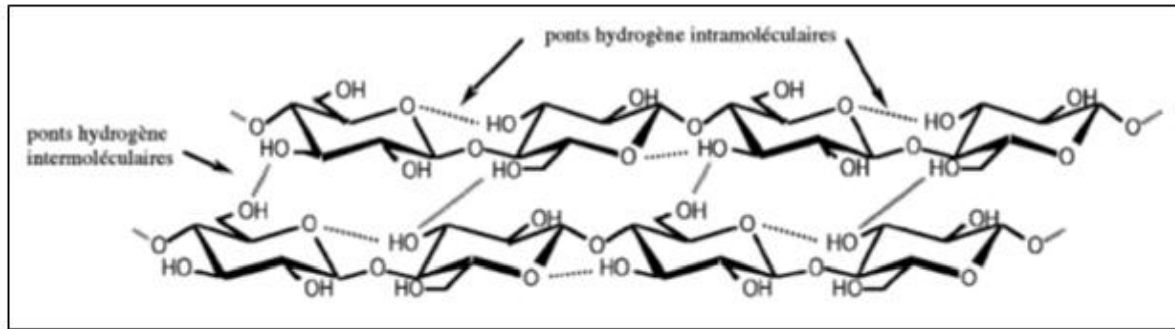


Fig. I.7 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux macromolécules adjacentes de cellulose (NAVI et HEGER, 2005).

Dans le bois, les chaînes de cellulose cristallisent partiellement sous forme de fibrilles de 1,2 à 4,8 nm de diamètre, ces fibrilles de cellulose sont associées par d'autres fibrilles en parallèle pour former de microstructures plus grandes appelées microfibrilles.

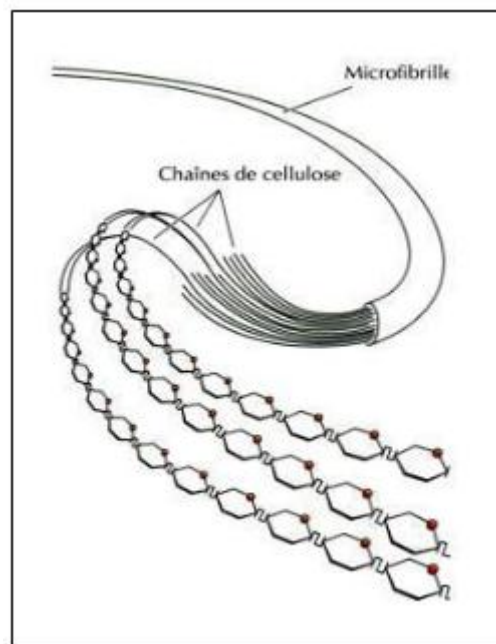


Fig. I.8 : Les microfibrilles (COOPER, 1999).

Les microfibrilles présentent des zones cristallines et des zones amorphes. Le degré de cristallinité de la cellulose du bois est de l'ordre de 60 à 70% (NAVI et HEGER, 2005).

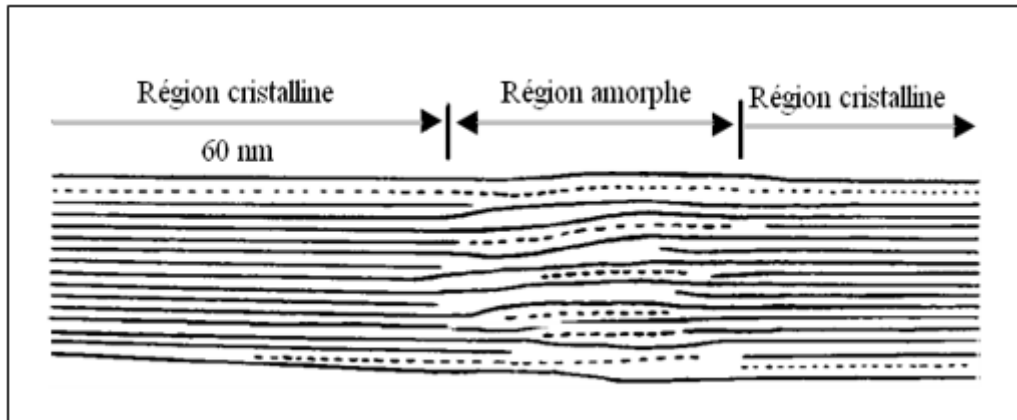


Fig. I.9 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose (NAVI et HEGER, 2005).

I.3.2.1.2. Les hémicelluloses

Comme la cellulose, les hémicelluloses sont des polysaccharides mais elles sont composées de différentes unités de sucres : pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent aussi de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale (Figure suivante). En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe et à cause de cette nature, les hémicelluloses contiennent la plus grande proportion de groupements hydroxyles accessibles de la paroi (NAVI et HEGER, 2005).

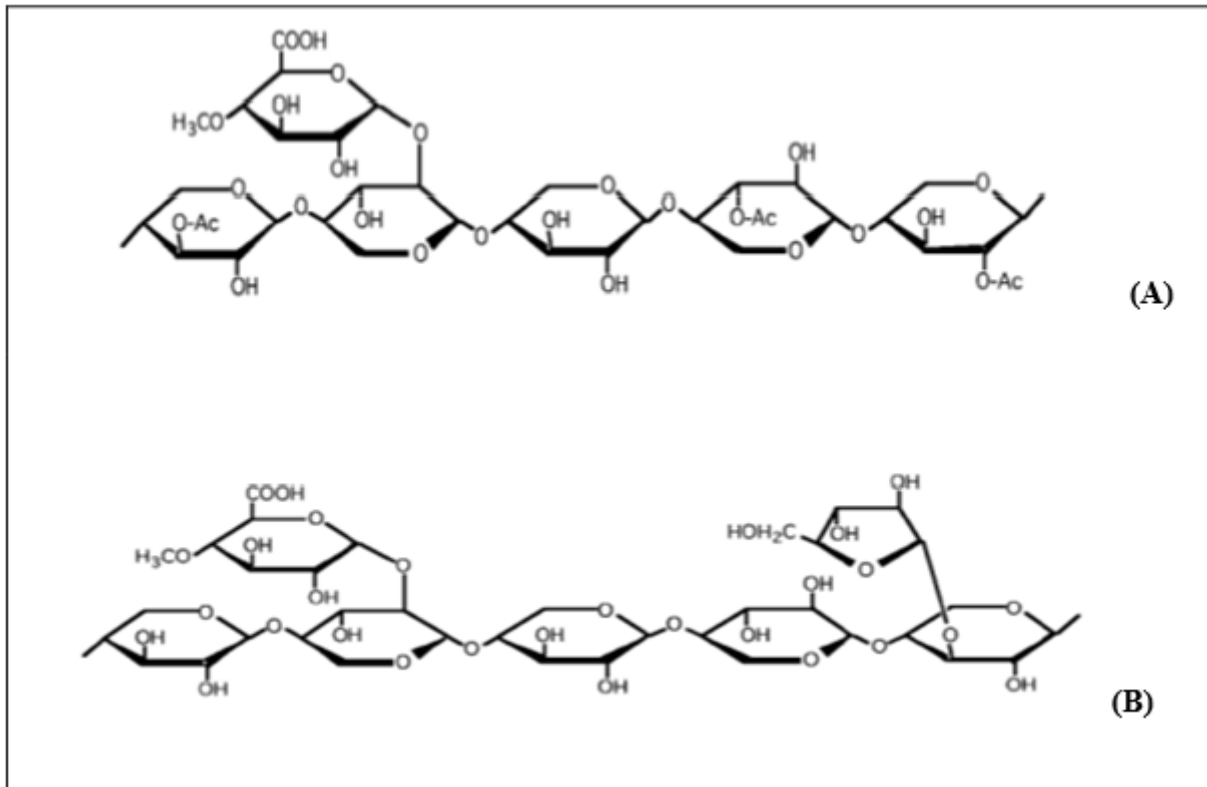


Fig. I.10 : Structure chimique partielle de deux hémicelluloses :

(A) O-acétyle-4-Ométhylglucuronoxylane de feuillus et

(B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux.

Les hémicelluloses s'attachent aux microfibrilles de cellulose en formant un réseau fibreux noyé dans une matrice gélatineuse de pectines (COOPER, 1999 ; DUMITRIU, 2005). Elles forment des liaisons hydrogènes avec la surface des microfibrilles et des liaisons covalentes avec la matrice de la lignine (DUMITRIU, 2005). Ceci réticule les microfibrilles de cellulose en un réseau de molécules fibreuses solides (COOPER, 1999).

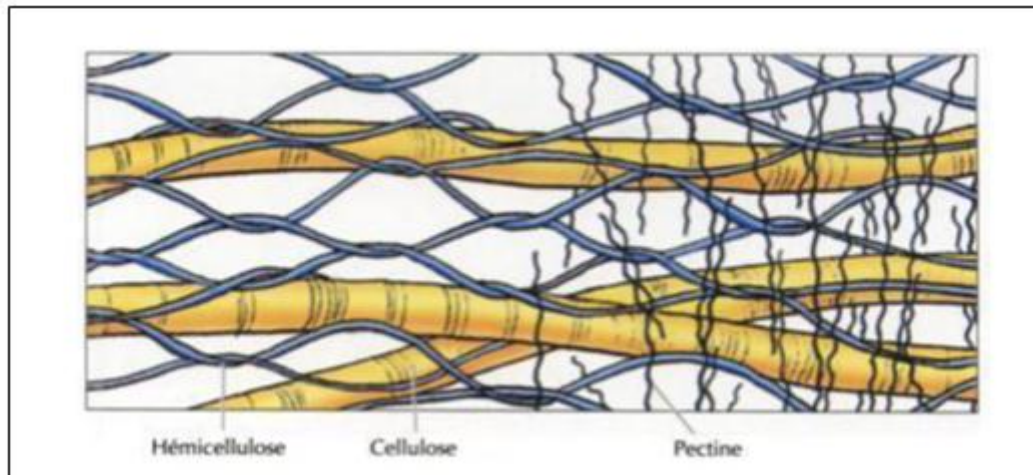


Fig. I.11 : Le réseau fibreux de microfibrilles, d'hémicelluloses et de pectines (COOPER, 1999).

La teneur du bois en hémicelluloses et la composition des hémicelluloses varient en fonction des essences. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylanes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines (NAVI et HEGER, 2005).

Les substances pectiques

Sont des polysaccharides ramifiés comportant une grande proportion de résidus galacturonate de charge négative ; à cause de ces nombreuses charges négatives, les pectines séquestrent des cations et emprisonnent les molécules d'eau en donnant un gel (COOPER, 1999).

I.3.2.1.3. La lignine

Après la cellulose, la lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire. Dans le bois, la lignine est biosynthétisée à partir de trois alcools phénoliques : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I.12). La polymérisation de ces trois alcools conduit respectivement à trois types d'unités dans la lignine : H pour parahydroxyphényle, G pour guaiacyle, S pour syringyle.

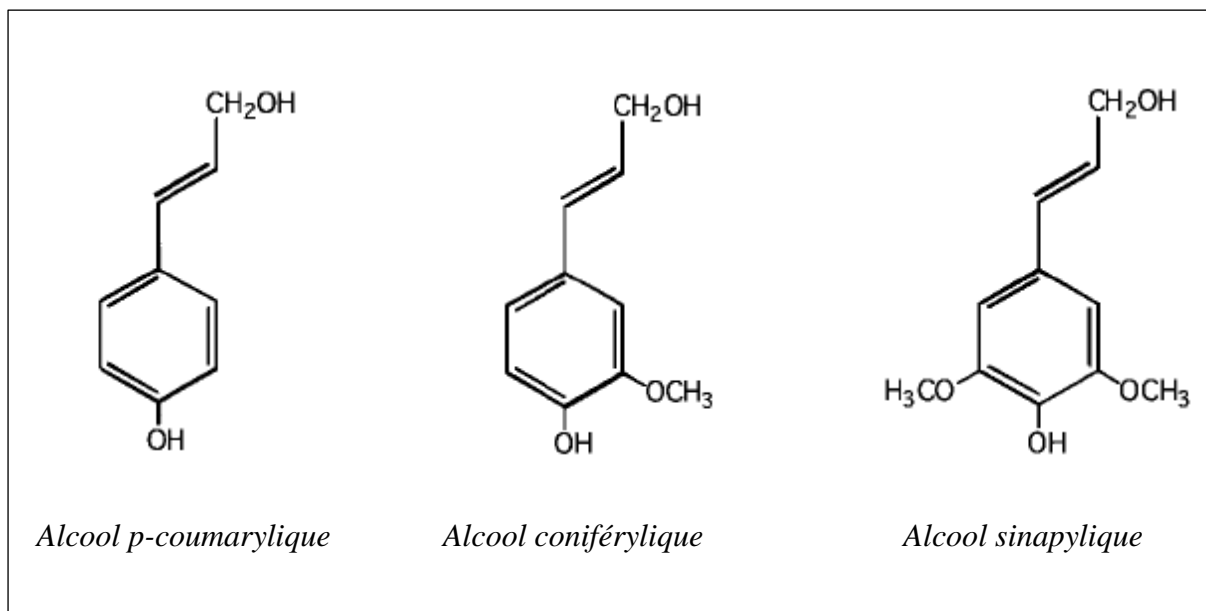


Fig. I.12 : Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (JEHRANE, 2009).

I.3.2.1.4. Les extractibles

Les extractibles sont des molécules qui peuvent être extraites du bois par des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). La teneur et la composition de ces extractibles varient fortement d'une essence à l'autre, les résineux en contenant généralement plus que les feuillus. Il existe trois types d'extractibles : les terpénoïdes (myrcène, limonène, α -pinène...), les polyphénols (tannins condensés et hydrolysables, flavonoïdes, tropolones, stilbènes, quinones...) et les composés aliphatiques (acides gras saturés et insaturés, triglycérides, alcaloïdes...).

Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage, l'odeur, la couleur et la résistance aux agents de dégradation biologique, dépendent en grande partie de ces extraits (JEHRANE, 2009).

I.3.2.1.5. Les cendres

Ce sont les résidus minéraux obtenus après combustion du bois à haute température. Ils représentent généralement moins de 1 % de la masse sèche du bois en zone tempérée, ce pourcentage étant souvent supérieur en zone tropicale (JEHRANE, 2009).

I.3.2.2. Association entre lignine et polysaccharides à l'intérieur de la paroi cellulaire

Cette association est schématisée sur la Figure I.14 :

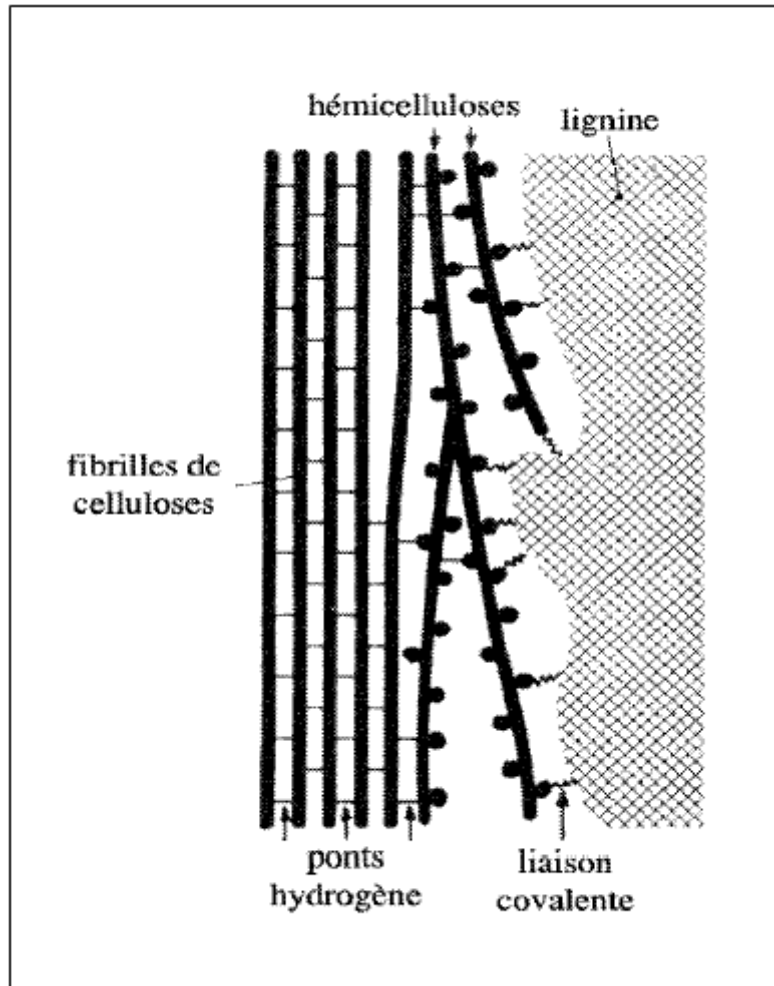


Fig. I.13 : Association entre lignine et polysaccharides à l'intérieur de la paroi cellulaire du bois, à l'état anhydre (Section longitudinale) (JEBRANE, 2009).

Dans ce modèle, les microfibrilles de cellulose, les chaînes de celluloses moins ordonnées ainsi que les hémicelluloses s'associent entre elles grâce à de nombreux ponts hydrogène. Les hémicelluloses sont plus fortement liées à la lignine, par des liaisons covalentes (JEBRANE, 2009). Ce modèle servira de base de raisonnement pour émettre quelques idées concernant la diffusion des molécules de colorant lors de l'adsorption du VBB par ce matériau.

I.3.2.3. Les charges aux interfaces

Généralement, la plupart des substances immergées dans un liquide polaire acquièrent une charge électrique qui agit sur la distribution des ions en solution. La variation du potentiel de surface détermine les énergies d'interaction entre les particules et par voie de conséquence, le niveau de stabilité des suspensions. Selon la nature de la substance, il existe différents mécanismes de formation de la charge électrique de surface.

- La dissociation de groupes ioniques à la surface des particules (ex : les groupes -COOH se transforment, à la surface des fibres, en $\text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ dans la solution aqueuse).
- L'adsorption d'ions de la solution à la surface des particules.
- L'échange ionique dû à une substitution partielle de certains ions par d'autres de valence différente.

Ces mécanismes, et donc les charges de surface, sont grandement affectés par le pH, la conductivité et la température (VERAVONG, 2008).

I.3.3. Le carton ondulé

I.3.3.1. Généralités

Le carton est le terme appliqué à des papiers souvent caractérisés par leur rigidité, généralement supérieure à celle des papiers. D'une manière générale, les matériaux de grammage supérieur à 225 g/m^2 (REQUENA, 1998) et d'épaisseur plus de 300 micromètres (PINNINGTON, 2009) sont considérés comme étant des cartons. Il existe plusieurs types de carton, le plus connu est le carton ondulé (Figure I.14) utilisé dans cette étude, qui fait partie de la famille des papiers et l'un des emballages les plus utilisés (ALLAOUI *et al.*, 2003) dont le but est de transporter des produits depuis le fabricant jusqu'à l'utilisateur dans un cadre logistique spécifique.

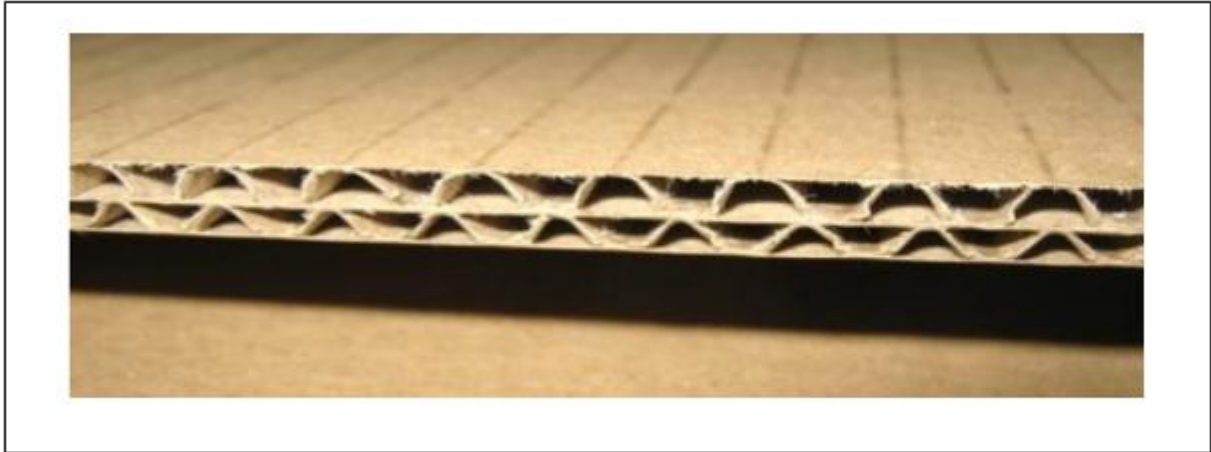


Fig. I.14 : Carton ondulé.

I.3.3.2. Structure du carton ondulé :

Le carton ondulé est composé de trois strates : une peau supérieure, une cannelure sinusoïdale et une peau inférieure (BATTI *et al.*, 2007).

- Les feuilles planes externes sont appelées couvertures.
- Les feuilles ondulées formant entretoises sont appelées cannelures (ALLAOUI *et al.*, 2005)
- Les feuilles planes internes sont appelées médianes

Le carton ondulé est un assemblage par encollage de papiers de couverture plane maintenus à équidistance par des papiers de cannelure de forme ondulée (NORDSTRAND, 2003) dont l'épaisseur des profils varie de 1 mm environ à 8 mm et dont le poids moyen est de 575g/m². Les couvertures participent à la résistance mécanique et climatique de l'emballage et servent de support de communication et/ou d'information. Les cannelures assurent la rigidité de l'emballage mais aussi une élasticité maximale puisqu'elles servent d'amortisseurs en cas de chocs.

I.3.3.3. Principaux types de carton ondulé

Il existe quatre sortes de carton ondulé (Figure I.15)

- **La simple face (SF)** : est constituée d'une cannelure collée avec une couverture ; il est utilisé pour l'emballage, le calage, le support pour panneaux divers et se stocke généralement en rouleaux.

- **La simple cannelure (SC) ou la double face** : est formée d'une simple face et d'une couverture collée sur la face libre de la cannelure donnant un carton double face (BIELECKI *et al.*, 2011).

- **La double cannelure (DC)** : associe deux simples faces et une couverture (BIELECKI *et al.*, 2011 ; VARZAKAS et TZIA, 2015).

- **La triple cannelure (TC)** : associe trois simples faces et une couverture (VARZAKAS et TZIA, 2015).

Les trois derniers types de carton ondulé sont rigides et donc découpés en plaques dès qu'ils sont fabriqués. Leur utilisation essentielle est l'emballage.

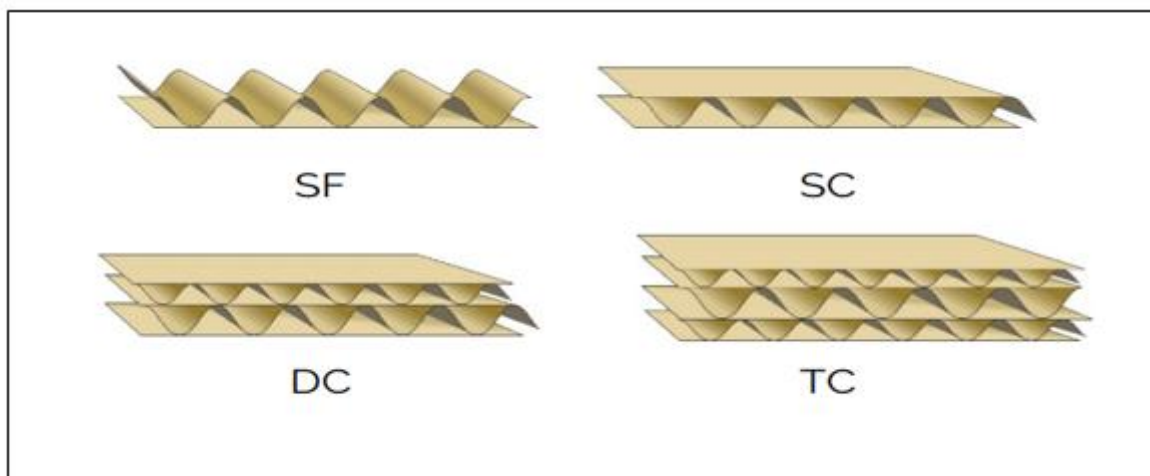


Fig. I.15 : Principaux types de carton ondulé (BIELECKI *et al.*, 2011).

I.3.3.4. Composition du carton ondulé :

I.3.3.4.1. Papier de Couvertures : (Liner)

• **Kraft liner** : est un type de papier très résistant à base de fibres neuves obtenues par un procédé chimique au sulfate ou à la soude, et pouvant incorporer des fibres recyclées (HOLIK, 2013).

Il est d'aspect écru ou blanc ; moiré, couché, traité en surface ou paraffiné. Les grammages sont compris entre 115 et 440 g/m² (HOLIK, 2013). Le kraft liner peut se trouver en monocouche ou bien en multicouche :

- Monocouche : fabriqué 100% en cellulose, ou bien 80% de cellulose et 15-20% de vieux papiers.

- Multicouche (double-couche) : La face extérieure est 100% en cellulose et la couche de support est à 80% en cellulose et 20% en vieux papiers.

• **Test liner** : papiers à base de fibres recyclées (HOLIK, 2013) dont les grammages sont compris entre 90 et 250 g/m². Il est d'aspect écru ou blanc. Le test liner existe aussi en mono et en multicouche :

- Monocouche : fabriqué de mélanges 100% de vieux papiers.

- Multicouche :

- ✓ Test liner 1 : la face extérieure est 100% en cellulose et la couche de support est à 50% en cellulose et 50% en vieux papiers.
- ✓ Test liner 2 : la face extérieure et la couche de support sont fabriquées 100% en vieux papiers issus d'emballages en carton.
- ✓ Test liner 3 : la face extérieure est 100% en vieux papiers issus d'emballages de carton et la couche de support 100% de mélanges de vieux papiers.

• **Autres couvertures** : papiers à base de fibres recyclées, sans garantie d'aspect.

I.3.3.4.2. Papier cannelure : (Fluting)

Le papier cannelure représente le principal composant de la structure de résistance du carton ondulé, en raison de la forme sinusoïdale et des points de connexion rigides avec les couches de papier de couverture (lisse). La principale caractéristique de résistance du papier cannelure est la résistance à l'aplatissement des cannelures.

• **Mi-chimique** : papier à base de fibres neuves obtenues par un procédé chimique et mécanique, Fabriqué soit par 100% de cellulose mi-chimique (mélange de bois dur et bois tendre), soit par 80% de cellulose mi-chimique + 20% de vieux papiers. Les grammages sont compris entre 105 et 250 g/m².

• **Cannelure recyclée** : papiers à base de fibres recyclées dont les grammages sont compris entre 70 et 200 g/m².

La formation de la cannelure engendre une plus grande consommation de papier cannelure que de papier couverture.

I.3.3.4.3. Colles

La performance de la structure dépend étroitement de la qualité du collage. Les colles utilisées pour le collage couverture/cannelure sont à base d'amidon (BIELECKI *et al.*, 2011). Déposé sur les sommets des cannelures, l'amidon se gélatinise sous l'effet de la chaleur et assure l'assemblage des papiers. Pour un carton simple cannelure, le dépôt de colle sec est de 10 à 30 g/m². La colle est composée par :

- 78 % d'eau : permet aux grains d'amidon de s'hydrater au moment de la gélatinisation sous l'action de la chaleur, et développe aussi le pouvoir adhésif.
- 21 % d'amidon. : La viscosité est réglée par la quantité d'amidon.
- 0.6 % de soude : elle prépare le support, et abaisse la température de gélatinisation de l'amidon. Elle favorise aussi la pénétration dans le papier par son pouvoir mouillant.
- 0.4 % de borax : augmente la viscosité initiale et agit sur le collage au moment de la gélatinisation de l'amidon secondaire (BIELECKI *et al.*, 2011).
- Agent protecteur : Il s'agit d'agents qui permettent d'éviter les développements bactériens. A titre d'exemple le formol qui est le composé le plus utilisé au cours de la préparation de la colle à fin d'éviter une instabilité de la viscosité (baisse de viscosité) et les odeurs désagréables.

I.3.3.5. Fabrication du carton ondulé

Le papier de cannelure est ondulé entre deux cylindres cannelés chauffés à environ 180°C. La cannelure ainsi formée est maintenue sur les cylindres cannelés par aspiration ou pression d'air, ou par des applicateurs métalliques (peignes), tandis que la colle est déposée sur les sommets des cannelures ; la couverture est appliquée sur la cannelure par un cylindre chauffé parallèle (presse-lisse) ou par une courroie (tapis) (BIELECKI *et al.*, 2011 ; NORDSTRAND, 2003).

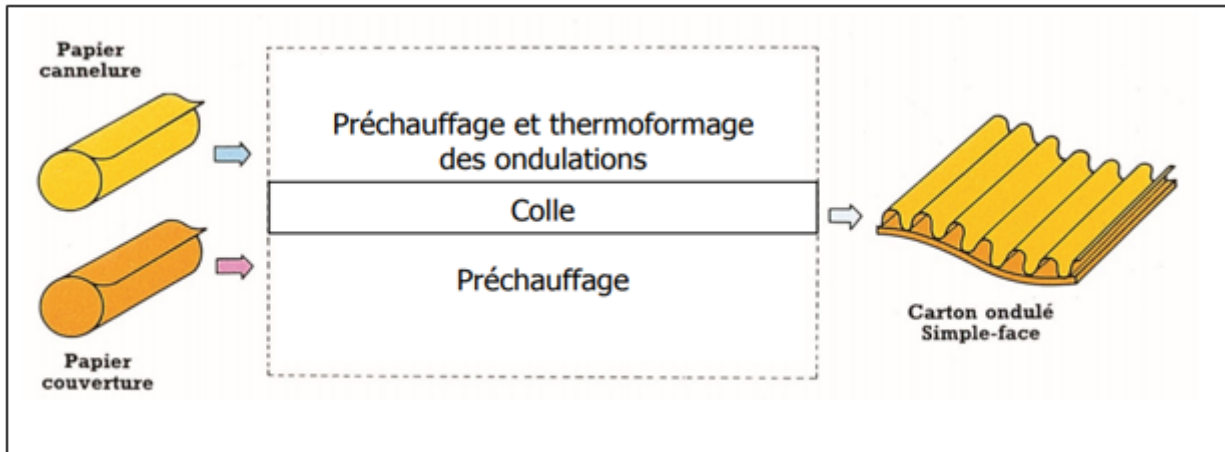


Fig. I.16 : Principe de fabrication du carton ondulé simple face.

La plaque de carton imprimée, découpée et rainée doit être jonctionnée, c'est-à dire, ses deux extrémités doivent être assemblées de manière à ce qu'elle soit stockée et transportée à plat et mise en volume lors de l'utilisation par simple manipulation manuelle ou automatique. Pour cela, les deux panneaux extrêmes sont pliés l'un vers l'autre (par des courroies ou des barres obliques), puis solidarisés sur la même machine par collage ; le plus souvent agrafage ; ou bien par collage et agrafage (BIELECKI *et al.*, 2011).

I.4. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption (BARKA, 2008).

I.4.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre les sites actifs de la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons et par conséquent, produisant une modification des molécules adsorbées avec la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée (ARRIS, 2008).

I.4.2. Adsorption physique (ou physisorption)

C'est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les sites actifs composant la surface du solide et les molécules du soluté présentes dans la phase liquide. Les interactions sont assurées par des forces électrostatiques de faibles énergies de l'ordre des forces de Van der Waals. La physisorption est réversible car elle n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées, et elle est favorisé par un abaissement de la température (ARRIS, 2008).

I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption (BARKA, 2008)

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I.14 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

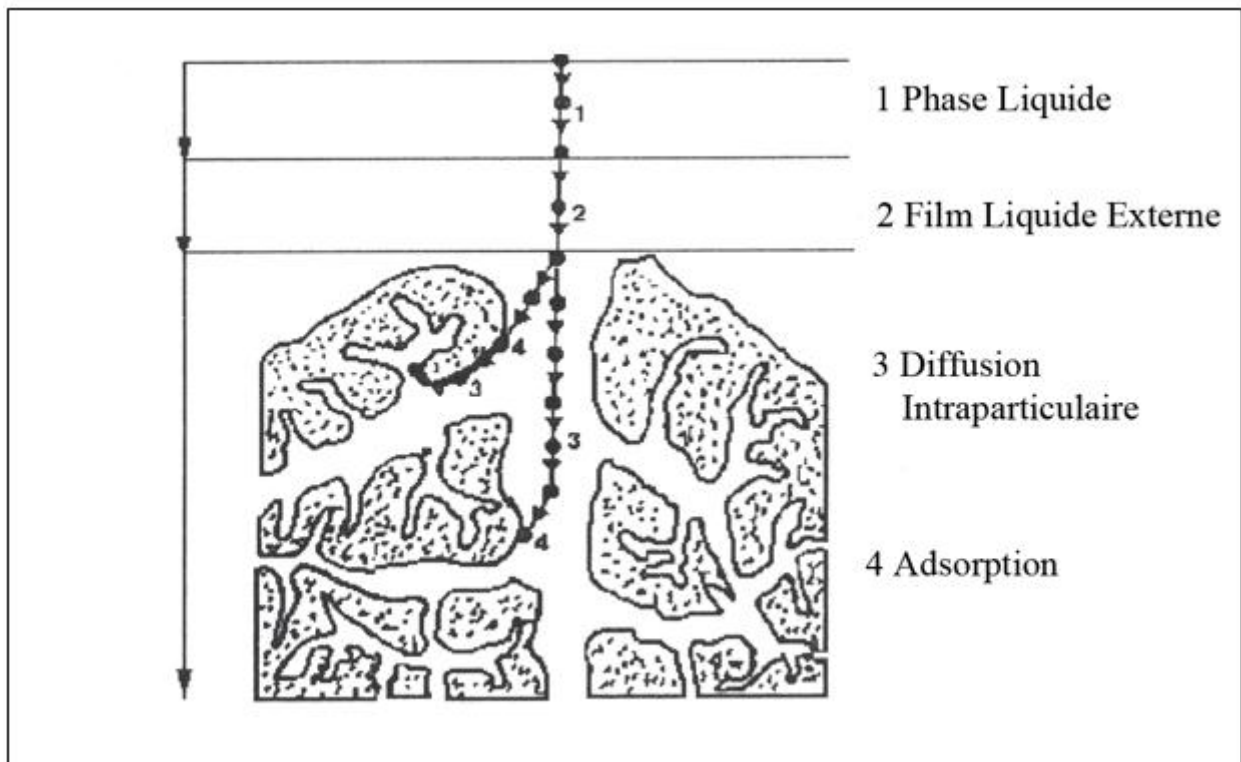


Fig. I.17: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (BARKA, 2008).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

(1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

(2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

(3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

(4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.4. Isothermes d'adsorption (CALVET *et al.*, 2005)

L'isotherme d'adsorption représente, à une température donnée, la variation de la quantité d'une substance adsorbée sur le solide en fonction de sa concentration à l'équilibre dans la phase liquide. Parmi les formalismes qui sont très utilisés pour la description des isothermes d'adsorption, malgré leur apparente simplicité, ceux de Langmuir et de Freundlich.

I.4.4.1. Isotherme de Langmuir :

Pour un soluté contenu dans une solution au contact d'un solide adsorbant et à l'équilibre, la formulation de Langmuir peut être donnée par :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{(L1)}$$

Où : Q_e est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;

Q_m , la quantité adsorbée maximum par unité de masse d'adsorbant ;

C_e , la concentration de la solution à l'équilibre ;

K , coefficient de Langmuir.

L'équation (1) repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption sont localisés, et sont tous caractérisés par la même énergie d'adsorption, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption possèdent la même affinité pour les molécules d'adsorbat.

- Les molécules adsorbées soient éloignées les unes des autres, et il n'existe pas d'interaction latérales entre elles.
- Les molécules adsorbées forment une monocouche.

Les valeurs numériques des paramètres de l'équation de Langmuir Q_m et K sont déterminées à partir de la relation (1) que l'on écrit sous la forme :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (L2)$$

$$Y = aX + b$$

La variation de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ permet de déterminer graphiquement les valeurs de Q_m et K .

On a compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et constaté qu'ils présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation (ARRIS, 2008).

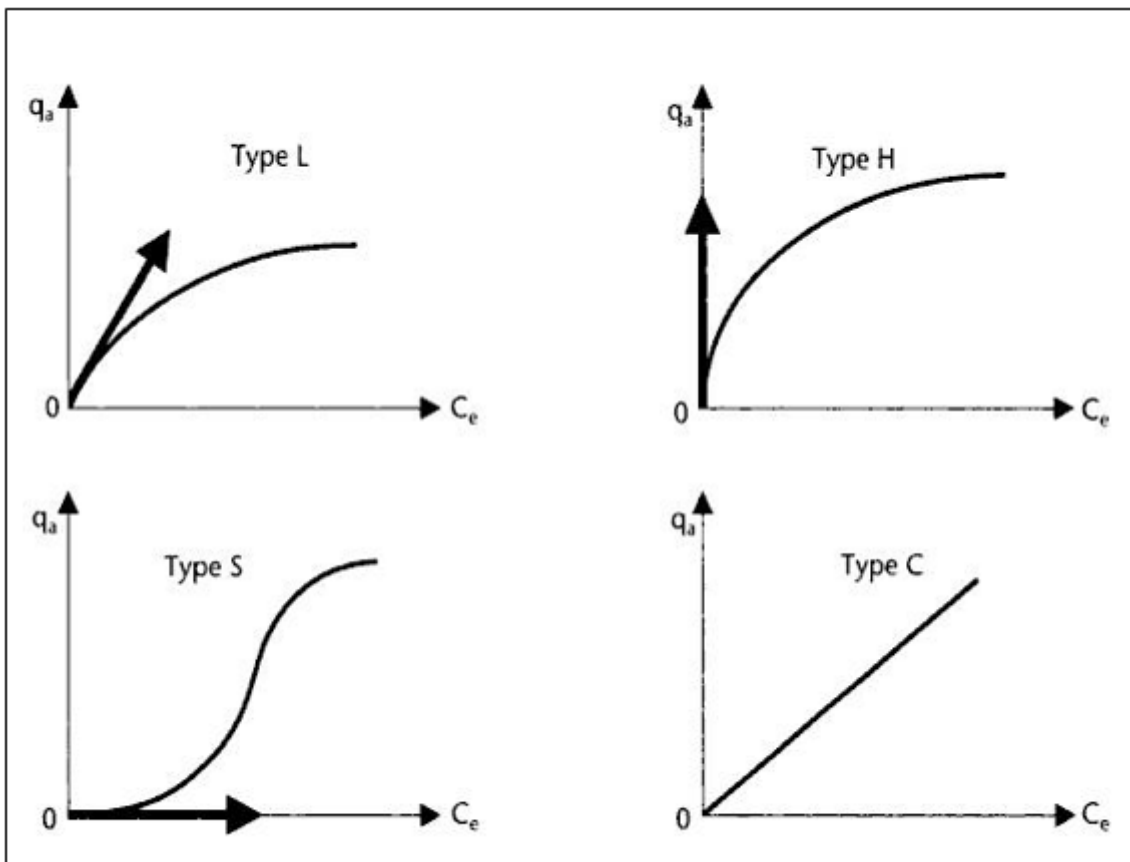


Fig. I.18 : Les quatre classes d'isothermes d'adsorption proposés par Giles *et al.* (1974).

Type S

Les interactions avec la surface adsorbante deviennent de plus en plus fortes quand C_e augmente, c'est-à-dire quand la quantité adsorbée augmente. Ce type d'isotherme a une pente nulle à l'origine (CALVET *et al.*, 2005) et indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine) (ARRIS, 2008).

Type L

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles (ARRIS, 2008), et possède une pente finie à l'origine (CALVET *et al.*, 2005).

Type H

Les interactions avec la surface adsorbante deviennent de moins en moins fortes quand C_e augmente, c'est-à-dire quand la quantité adsorbée augmente (CALVET *et al.*, 2005). L'isotherme ne commence pas à zéro mais à une valeur positive (ARRIS, 2008) avec une pente infinie à l'origine (CALVET *et al.*, 2005), elle indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C

Ligne droite. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant). Concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seule l'isotherme de Langmuir a pu être généralisée au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés (ARRIS, 2008).

I.4.4.2. Isotherme de Freundlich

Le formalisme de Freundlich est le plus utilisés pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide-solide. La formulation de l'isotherme s'écrit simplement :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.3)$$

Où : Q_e est la quantité adsorbée correspondant à la concentration à l'équilibre C_e ;

n et K_F sont deux coefficients caractéristiques du couple adsorbé-adsorbant et des conditions expérimentales.

L'écriture de la relation (3) sous la forme logarithmique donne :

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (I.4)$$

Si la régression linéaire (4) est vérifiée statistiquement, on peut obtenir les coefficients K_F et n (CALVET *et al.*, 2005).

I.4.5. Modèles cinétiques

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de colorant en fonction du temps de contact permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur les étapes d'adsorption. La cinétique de fixation résulte, en effet, de différentes étapes comprenant trois étapes de transfert de matière (diffusion au cœur de la solution, diffusion de film, et la diffusion intraparticulaire) et une étape réactionnelle d'adsorption par chimisorption. De nombreux modèles cinétiques ont été proposés pour distinguer entre ces différentes étapes, et déterminer l'ordre des réactions de fixation (CRINI *et al.*, 2009), mais seulement deux modèles très connus dans la littérature ont été utilisés dans ce travail :

I.4.5.1. Modèle cinétique du premier ordre

LAGERGREN (HO, 2004 ; HO, 2006) a exprimé l'équation de vitesse du premier ordre pour le système d'adsorption liquide-solide comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (I.5)$$

Où : Q_e (mg.g⁻¹) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

Q_t (mg.g⁻¹) est la capacité d'adsorption au temps t ;

K (min⁻¹) est la constante de vitesse de l'adsorption du premier ordre.

L'intégration de l'équation (5) avec l'application des conditions aux limites ($t = 0, Q_t = 0$) et ($t = t, Q = Q_t$) donne l'équation de la forme linéaire correspondante à cet ordre :

$$\log(Q_m - Q_t) = \log(Q_m) - \frac{K}{2,303} t \quad (I.6)$$

Si l'équation (6) est respectée, les paramètres caractérisant ce modèle (K et Q_m) sont déterminés graphiquement par extrapolation.

I.4.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'expression de vitesse de pseudo-second ordre a été largement appliquée pour décrire l'adsorption des polluants à partir de solutions aqueuses sur des adsorbants solides. Ce modèle cinétique décrit l'ordre de réaction du système en fonction de la concentration de la solution.

L'équation caractéristique d'un mécanisme du pseudo- second ordre est exprimée par la relation suivante (HO, 2006) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (I.7)$$

Où : K_2 est la constante de vitesse du pseudo seconde ordre ($\text{g.mg}^{-1}\text{mn}^{-1}$) ;

Q_e et Q_t (mg/g) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

Après intégration et application des conditions aux limites ($t = 0, Q_t = 0$) et ($t = t, Q = Q_t$). La forme intégrée de l'équation (7) devient :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} K_2 t \quad (I.8)$$

L'équation (8) peut être réarrangée pour obtenir :

$$Q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{K_2 Q_e^2}\right)} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{I.9})$$

Qui à une forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t \quad (\text{I.10})$$

I.4.6. La thermodynamique de l'adsorption

Une diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la température indique la nature exothermique du processus de fixation, tandis que l'augmentation de l'adsorption avec la température présente la nature endothermique.

La variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est calculée en se basant sur la relation : (KHAN *et al.*, 2004 ; REGER *et al.*, 2009) :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{I.11})$$

Où : $\left(K_d = \frac{q_e}{c_e}\right)$ est le rapport entre la quantité de soluté adsorbée par 1g de solide, q_e à celle de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre, C_e (ANSARI et SEYGHALI, 2013 ; KHAN *et al.*, 2004 ; MIRSAI, 2008 ; RATHORE et NOLLET, 2012 ; SRIVASTAVA et RUPAINWAR, 2011) ;

R : constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

T : température absolue (K).

Les autres paramètres thermodynamiques à savoir enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant l'équation suivante (ANSARI et SEYGHALI, 2013 ; REGER *et al.*, 2009 ; SRIVASTAVA et RUPAINWAR, 2011) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.12})$$

La représentation graphique de l'équation (12) donne une courbe linéaire avec une pente égale à $-\Delta H^\circ/R$ et l'ordonnée à l'origine permet de déduire ΔS° .

Chapitre II:
Matériel et méthodes

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.

En premier lieu, nous présenterons les techniques de caractérisation du colorant et des solides puis nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du *Victoria Bleu Basique* sur la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre.

II.1. REACTIFS

II.1.1. Le colorant : *Victoria bleu basique* (VBB)

Le colorant considéré dans cette étude est de type commercial, il a été obtenu de la société Fluka Analytical, il porte les désignations suivantes : Victoria Blue B, Viktoria blau B. Il a été utilisé sans purification préalable.

Le *Victoria bleu Basique* (C.I. 44045 (LOW *et al.*, 1995 ; MCKAY, 1979 ; SATAKE et MIDO, 1995)) est un colorant cationique (XU *et al.*, 2007 ; ZHANG *et al.*, 2009), qui appartient à la famille des colorants de triphénylméthane (SATAKE et MIDO, 1995 ; XU *et al.*, 2007), avec la formule chimique brute : $C_{33}H_{32}ClN_3$. D'après la nomenclature IUPAC, le nom du composé chimique correspondant au *Victoria bleu basique* est le : N-[4-[[4-(diméthylamino)phényl] [4-(phénylamino)-1-naphthyl] méthylène]-2,5-cyclohexadiène-1-ylidène]-N-méthyl-chlorure (BRUNELLE et CRAWFORD, 2003). Soluble dans l'eau chaude et légèrement soluble dans l'eau froide, il donne une couleur bleue royale brillante et très propre (LEACH et PIERCE, 2007), qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale égale à 616 nm (DEMİRBAŞ *et al.*, 2002 ; LATEEF, 2010). Il a une faible solidité à la lumière avec la tendance à s'assombrir et devenir terne (LEACH et PIERCE, 2007).

Il est largement utilisé dans tous les types d'encre d'imprimerie (LEACH et PIERCE, 2007), et aussi couramment utilisé comme un indicateur coloré de moins cher prix (ZHANG *et al.*, 2009).

Ses principales caractéristiques physicochimiques sont présentées sur le Tableau II.1.

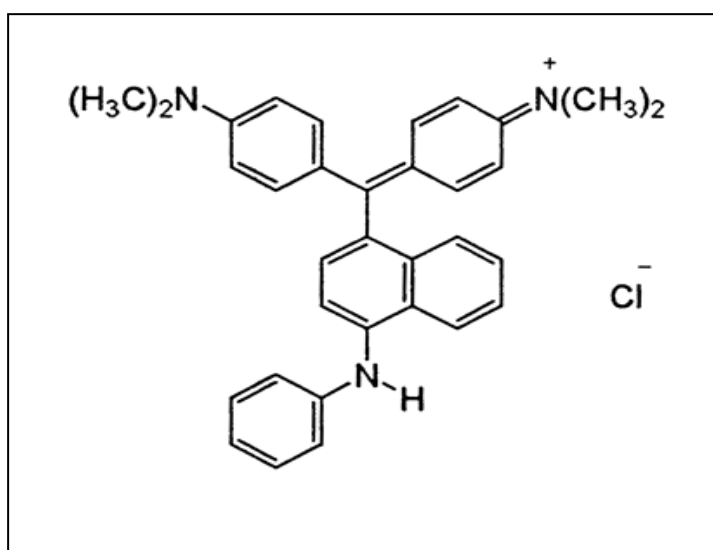


Fig. II.1 : La molécule du Victoria bleu basique (VBB)

(LATEEF, 2010 ; LEACH et PIERCE, 2007 ; MASATAKA, 1999 ; MCKAY, 1979 ; SATAKE et MIDO, 1995, XU *et al.*, 2007 ; ZHANG *et al.*, 2009).

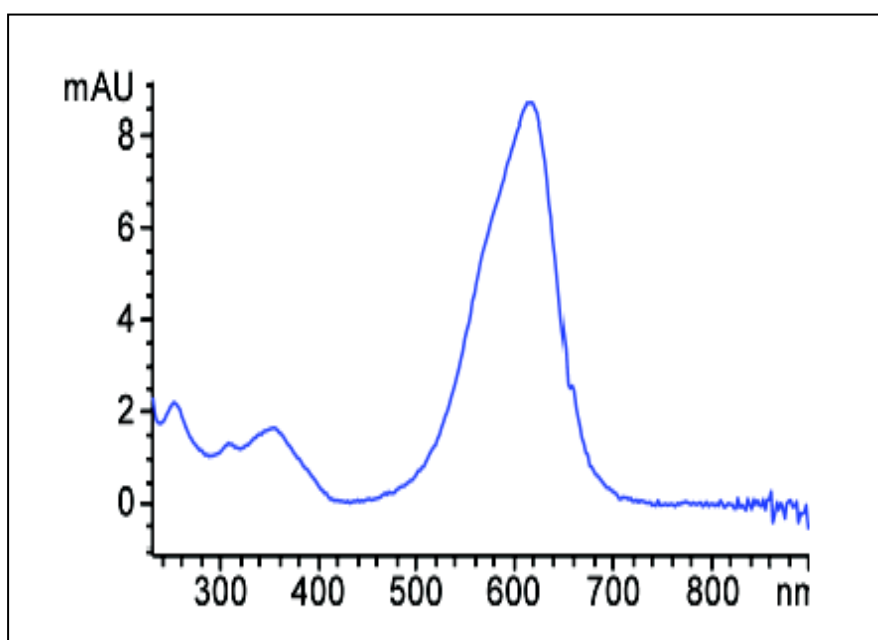


Fig. II.2 : Le spectre UV du VBB de 230 nm à 900 nm (LATEEF, 2010).

Tableau II.1: Résumé des caractéristiques du colorant utilisé.

<i>Nom commerciale</i>	<i>Victoria Blue B</i>
<i>Nom générique</i>	<i>Basic blue 26</i>
<i>Symbole</i>	<i>VBB</i>
<i>Famille du colorant</i>	<i>Basique (cationique)</i>
<i>Nomenclature selon IUPAC</i>	<i>N-[4-[[4-(diméthylamino)phényl] [4-(phénylamino)-1-naphthyl]méthylène]- 2,5-cyclohexadiène-1-ylidène]-N-méthyl-</i>
<i>C.I. Number</i>	<i>44045</i>
<i>CAS Number</i>	<i>2580-56-5</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>M=506,10 g. mole⁻¹</i>
<i>Formule moléculaire</i>	<i>C₃₃H₃₂ClN₃</i>
<i>Solubilité</i>	<i>Soluble dans l'éthanol et dans l'eau chaude et légèrement soluble dans l'eau froide</i>
<i>pKa</i>	<i>8,25</i>
<i>Longueur d'onde d'absorption maximale</i>	<i>λ_{max} = 616 nm</i>
<i>Synonymes</i>	<i>ADC Victoria Blue B Aizen Victoria Blue BH BTK Victoria Blue Basazol C Blue 57 Basonyl Blue 640 Victoria Blue B chlorure Victoria Pure Blue B Victoria Pure Blue BC...</i>

II.1.2. Choix des adsorbants

Trois matériaux d'origine végétale ont été utilisés dans ce travail comme supports dans les expériences d'adsorption du colorant :

II.1.2.1. La sciure de bois

La sciure de bois utilisée dans ce travail est obtenue à partir de sapin africain, employé par des artisans d'ébénisterie du marché local Elgraba (Sidi-Bel-Abbès en Algérie). Elle se présente sous forme de copeaux ondulés et de longueurs variables. La fibre brute a été traitée avant utilisation.

II.1.2.2. Le carton usagé

Le carton usagé utilisé dans cette étude est un carton ondulé, provient d'un emballage de téléviseurs plasma de marque Maxi Power, importé en Algérie via l'exportateur chinois China International Limited. Ses parois sont constituées de feuilles de papier cannelé collées sur une ou entre plusieurs feuilles cartonnées.

II.1.2.3. Le charbon actif en poudre

Le charbon actif commercial en poudre (CAP) utilisé dans ce travail est obtenu de Sigma Aldrich (Allemagne). Poudre fine de diamètre inférieur à 45 μm , emballée dans une boîte de 1Kg.

II.2. METHODES

II.2.1. Préparation des solutions

Déférentes solutions ont été préparées :

1. Les solutions de *Victoria bleu basique* aux déférentes concentrations sont obtenues par une dilution d'une solution mère de 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
2. La solution de HCl 0.1 M est préparée par dilution d'une solution commerciale de HCL (32%).
3. La solution de la soude 1 M est préparée par dilution d'une solution commerciale de NaOH (10M).
4. La solution de NaCl 0.1 M est préparée par dissolution d'une masse de cristaux de NaCl dans l'eau distillée.

II.2.2. Préparations des adsorbants

II.2.2.1. La sciure de bois

La sciure de bois utilisée dans cette étude a été préparée selon le mode opératoire suivant :

1. L'échantillon a été séché à l'air libre ;
2. Broyé ;
3. Lavé avec de l'eau distillée pendant 2 h pour éliminer les impuretés ;
4. Séparé de la solution par filtration sous vide ;
5. Séché à 80 °C pendant 48h puis à l'air libre ;
6. La masse finale de l'échantillon étant égale à 779 g est fractionnée par tamisage en 5 diamètres déferents ;
7. Stocké dans des sachets étanches en plastique.

Tableau II.2 : Les pourcentages massiques par fraction de diamètre de la sciure de bois.

<i>Diamètre</i>	<i>Pourcentage massique</i>
$\Phi_1 < 0,200 \text{ mm}$	10,12 %
$\Phi_2 = [0,200 - 0.250 \text{ mm}]$	5,72 %
$\Phi_3 = [0,250 - 0.630 \text{ mm}]$	34,41 %
$\Phi_4 = [0,630 - 1,6 \text{ mm}]$	35,64 %
$\Phi_5 > 1,6 \text{ mm}$	12,12 %

II.2.2.2. Le carton usagé

Le carton usagé (CU) est facilement disponible sur le marché sous forme un déchet d'emballage de certains produits. Après avoir coupé en petits morceaux et éliminé les parties imprimées, le carton a été séché à l'air libre, puis fragmenté et tamisé pour en extraire la fraction de particules de diamètre inférieur à 200 μm . La fraction ainsi sélectionnée a été séchée à 80 °C pendant

48 h, puis refroidie dans un dessiccateur et finalement stockée dans des sachets étanches en plastique.

II.2.2.3. Le charbon actif en poudre

Afin d'éliminer les impuretés présentes dans le CAP, un échantillon nécessaire à la réalisation de toutes les expériences de l'adsorption a été lavé sous une agitation permanente pendant 1 heure avec de l'eau distillée, en laissant après le mélange décanter pendant une heure, puis en jetant le liquide surnageant, et en récupérant le précipité. En répétant l'opération 5 fois. L'échantillon a été ensuite séché à 80 °C pendant 24h, puis a été laissé refroidir pendant 24h et même a été stocké dans un dessiccateur pour éviter toute adsorption de l'humidité par le CAP.

II.2.3. Techniques de caractérisation

II.2.3.1. Caractérisation du colorant

- **Détermination de λ_{max} du Victoria bleu basique**

Un balayage du spectre visible du colorant à des longueurs d'ondes entre 340 et 800 nm, réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre type « Colorimeter Fisher bioblockscientific 1100 spectrophotometer » muni d'un tube de 1,2 cm de trajet optique, a permis de déterminer la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption, λ_{max} . Une solution de concentration de 10 mg·L⁻¹ en VBB a été utilisée.

- **Influence du pH sur λ_{max} du colorant**

Afin de déterminer si la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du colorant change avec le changement de pH, des solutions de *Victoria bleu basique* de 10 mg·L⁻¹ ajustées à des différentes valeurs de pH ont été analysées par un balayage spectral entre 340 et 800 nm.

- **Etalonnage du colorant**

Pour établir la droite d'étalonnage, des solutions de *Victoria bleu basique* de concentrations comprises entre 1 et 10 mg·L⁻¹ ont été employées et analysées en mesurant leur absorbance à la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption du colorant.

II.2.3.2. Caractérisation des adsorbants

- *Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)*

Afin d'explorer les propriétés des adsorbants utilisés à l'échelle nanométrique et d'étudier leurs structures et leurs compositions, une caractérisation microstructurale des matériaux a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 250 à filament de tungstène couplé à un système analytique complet de microanalyse EDS de marque EDAX AMTEK et de type Octane Pro. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 20 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La résolution spatiale de l'analyse de même que la profondeur analysée sont de l'ordre du 10 μm .

- *Spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge est un outil d'étude très utile qui permet d'analyser surtout qualitativement les molécules, en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements). Son principe consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le matériau à analyser, et l'enregistrement des spectres d'absorption sur les trois adsorbants étudiés permet d'obtenir de nombreuses informations sur la chimie de ces matériaux, dont les plus importantes sont les propriétés de surface (la nature de leurs groupements chimiques fonctionnels de surface), et les phénomènes d'adsorption, c'est-à-dire leurs interactions avec les molécules de VBB.

Les matériaux ont été analysés, sans préparation préalable, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'aide d'un spectromètre (α ALPHA-T) FTIR de marque BRUKER (Allemagne), de résolution de 2 cm^{-1} , piloté par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste. Il permet d'étudier les échantillons sans l'impact d'une quelconque modification, éventuellement induite par la confection d'une pastille dans le KBr (spectroscopie infrarouge traditionnelle). 32 scans ont été nécessaires et suffisants pour l'acquisition des spectres finals entre 400 et 4000 cm^{-1} .

▪ *Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX)*

Afin de déterminer la nature des phases présentes dans les adsorbants étudiés, un puissant diffractomètre de marque BRUKER utilisant la radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre (Cu $K\alpha$ -radiation ; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), géré par le logiciel EVA, a été utilisé.

▪ *Mesure de la surface spécifique par B.E.T*

La mesure de la surface spécifique des trois adsorbants a été effectuée par un appareil Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosimetry Analyser, Etats-Unis) basé sur l'application du modèle BET à une isotherme de type II. Cet appareil donne aussi le volume total des pores ainsi que la taille moyenne des particules.

Le principe de la méthode consiste en la mise en contact, dans une enceinte en verre, d'une quantité connue d'azote avec une masse constante d'adsorbant dégazée au préalable sous vide partiel durant 6 heures à 80 °C pour la sciure de bois et le carton usagé et pendant 5 heures à 300°C pour le charbon actif en poudre. Ce traitement a été envisagé en vue de débarrasser les solides de toute trace d'air, d'humidité et d'autres gaz fixés sur sa surface. Une partie du gaz d'azote s'adsorbe sur la surface du solide. La différence entre les quantités d'azote en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

▪ *Conductivité et pH des suspensions*

Les mesures ont été prises pour des concentrations des adsorbants de 10 g·L⁻¹. les suspensions sont mises en agitation pendant 30 min puis sont laissées décanter.

La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre numérique de laboratoire ISKRA MA. Avant d'utiliser le pH-mètre, on procède à son étalonnage en trempant la sonde dans des solutions tampons (pH=7 et pH=4) et en ajustant le pH à l'aides des boutons de réglages; la lecture du pH de la suspension se fait après stabilisation de l'afficheur.

La détermination de la conductivité électrique de la suspension a été réalisée au moyen d'un conductivimètre électronique « conductivity meter EC 215 HANNA instruments ».

▪ *Le pH du point de charge zéro pH_{pzc}*

Le pH_{PZC} peut être défini comme le pH de la suspension à laquelle une surface présente une charge nette nulle (CRINI et BADOT, 2007 ; SPARKS, 2003), sa valeur pour chaque adsorbant

étudié a été déterminée par une méthode électrochimique simple et rapide. Pour une série de 50 mL de solution de NaCl 0,01 M dont le pH initial a été ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl 1N à différentes valeurs comprises entre 2 et 12, un échantillon de 0,15 g d'adsorbant à caractériser a été ajouté à chaque solution, les suspensions ont ensuite été agitées pendant 48 heures à température ambiante, puis ont été filtrées et le pH de chaque liquide surnageant a été déterminé. Le pH final a été tracé en fonction de pH initial, et le point d'intersection de la courbe résultante avec la ligne $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ donne la valeur de pH_{pzc} (CRINI et BADOT, 2007 ; FERRO-GARCIA *et al.*, 1998 ; SINGH, 2011).

II.2.4. Méthodologie des expériences d'élimination du VBB

Afin d'avoir une meilleure élimination du colorant par les trois adsorbants, nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les interactions colorant/adsorbant (pH, la masse d'adsorbant ajoutée, le temps de contact et la température).

II.2.4.1. Expériences de type «batch»

L'étude de l'adsorption du colorant sur les trois solides, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique. Pour chaque expérience, et pour chaque solide et au temps zéro une quantité connue de l'adsorbant est mise en suspension dans des solutions de 100 mL du VBB de concentration initiale C_0 . À l'aide d'un agitateur magnétique, le mélange est agité pendant un temps bien déterminé sous une vitesse de 600 rpm à une température de 25°C. Après traitement, l'adsorbant est séparé du mélange par centrifugation, et la concentration résiduelle du colorant, C , est alors déterminée en utilisant un spectrophotomètre type « Colorimeter Fisher bioblocksscientific 1100 spectrophotometer ».

II.2.4.1.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VBB

Le pH joue un rôle important dans toute étude d'adsorption, car il peut affecter non seulement la charge superficielle de l'adsorbant mais aussi la structure de la molécule de colorant (BAZRAFESHAN *et al.*, 2013 ; HADI, 2013). C'est la raison pour laquelle, la détermination du point de la charge nulle de l'adsorbant est indispensable afin d'optimiser sa capacité d'adsorption en fonction du pH.

Le suivi de l'influence du pH sur l'adsorption a été réalisé en système statique, pour une concentration initiale en VBB de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et une masse d'adsorbant de 0,07 g pour la sciure de bois, 0,025 g pour le carton usagé et 0,04 g pour le charbon actif en poudre. L'ajustement du

pH initial des solutions colorées a été fait en ajoutant quelques gouttes de HCl (0,1 N) et de NaOH (1 N).

II.2.4.1.2. Effet de la quantité initiale d'adsorbant sur l'adsorption du VBB

Pour le but de savoir l'influence de la masse de l'adsorbant ajoutée sur l'adsorption du VBB, et afin de déterminer la quantité nécessaire qui conduit à une meilleure élimination, des masses différentes de chaque matériau ont été immergées au temps zéro dans des volumes de 100 mL de concentration de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en VBB. L'ensemble est agité pendant 1 heure à une température de 25°C .

II.2.4.1.3. Cinétique d'adsorption du VBB

Au temps zéro, et dès qu'on ajoute une quantité d'adsorbant de 0.07 g dans le cas de la sciure de bois, 0.025 g pour le cas du carton usagé et 0,04 g pour le CAP à un volume de 100 mL d'une solution colorée de VBB de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le solide rentre en interaction avec le colorant, et au cours du temps, la quantité adsorbée de ce dernier augmente jusqu'à atteindre l'équilibre. Afin de déterminer ce temps d'équilibre, la cinétique d'adsorption du colorant sur chaque solide a été étudiée au pH initial de la solution, à température de 25°C , et sous une agitation de 600 rpm.

II.2.4.1.4. Effet de la température sur l'adsorption du VBB

La température a des effets importants sur le phénomène de l'adsorption, son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions de colorants mais aussi permet aux molécules de l'adsorbat de pénétrer plus loin dans les pores internes des particules de l'adsorbant (GAMAL *et al.*, 2010). Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'influence de la température lors de l'adsorption du VBB sur les trois solides a été réalisée aux températures de 15, 25, 35, et 45°C avec des volumes de 100 mL d'une solution colorée de VBB de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et au pH du milieu. Au temps zéro, nous ajoutons dans chaque bûcher une masse d'adsorbant de 0.07 g dans le cas de la sciure de bois, 0.025 g pour le cas du carton usagé et 0,04 g pour le charbon actif en poudre, et nous agitons ensuite les mélanges pendant un temps d'équilibre sous une vitesse de 600 rpm.

II.2.4.1.5. Isothermes d'adsorption du VBB

Dans cette étude, la réalisation des isothermes d'adsorption du VBB sur les trois adsorbants étudiés a été faite en batch à pH optimal et à 25°C, avec des volumes de 100 mL des solutions de VBB de différentes concentrations initiales allant de 10 à 80 mg·L⁻¹. Le temps de contact est de 40 minutes pour la sciure de bois et le carton usagé et d'une heure pour le charbon actif en poudre.

La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par la relation citée dans les travaux de DOKE *et al.* (2013) ; JOSEPH et XAVIER (2013) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{II.1})$$

Où :

C_0 : la concentration initiale du VBB ;

C_e : la concentration à l'équilibre du VBB ;

V : le volume de la solution de VBB (100 mL) ;

m : la masse d'adsorbant ajoutée.

Chapitre III:

Résultats et discussion

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles a fait de cette technique une méthode de choix par rapport aux autres méthodes de traitement des eaux colorées. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux, tel est le cas de la sciure de bois et le carton usagé. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif en poudre est resté depuis longtemps le solide le plus sollicité au vu de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs chercheurs ont testé un certain nombre d'adsorbants naturels dans l'élimination des colorants ((ABOU-GAMRA et MEDIEN,2013), (GHANI, 2013), (HADDADIAN *et al.*, 2013), (HADI, 2013), (KHATOD, 2013), (KHEDR *et al.*,2013), (KYZAS *et al.*,2012), (OUASIF *et al.*, 2013),(PATIL *et al.*,2011), (ŠMELCEROVIĆ *et al.*, 2010)). Pour notre cas, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la capacité d'adsorption de la sciure de bois et le carton usagé pour éliminer le *Victoria bleu basique*, un colorant utilisable dans de nombreux secteurs industriels, notamment le secteur de l'industrie textile. Le charbon actif en poudre a été utilisé comme matériau de comparaison.

Notre objectif majeur consiste à étudier tout d'abord l'élimination de ce colorant par adsorption sur la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre, puis on compare leur efficacité de dépollution en prenant compte le CAP comme matériau de référence. Nous nous sommes focalisés en premier lieu sur la caractérisation structurale et texturale de ces adsorbants puis sur l'optimisation de l'ensemble de paramètres qui influencent la capacité de rétention de chaque matériau, et l'étude de ses propriétés d'adsorption du VBB en solution aqueuse. La solution de colorant est préparée en laboratoire et les tests d'adsorption sont réalisés en batch. D'abord, l'impact de la variation du pH sur le taux d'abattement a été déterminé. Puis, l'effet de la masse des adsorbants sur la rétention du VBB a été étudié afin de déterminer les doses optimales. Ensuite, les études sur la cinétique de rétention ont été réalisées. L'ambition de cette étape du travail était d'une part de déterminer les vitesses apparentes de rétention de colorant sur les différents matériaux à une concentration initiale connue en VBB, correspondant

à celles généralement rencontrées dans les eaux usées de l'industrie textile, et d'autre part d'interpréter les résultats de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Enfin, les propriétés d'adsorption à l'équilibre ont été étudiées à partir de la construction d'isothermes d'adsorption à température fixe pour les trois matériaux utilisés afin de déterminer leurs capacités de fixation et d'identifier les mécanismes d'adsorption mis en jeu. L'influence de la température a été également étudiée de façon plus fine par une approche thermodynamique.

III.1. CARACTERISATION DU COLORANT

III.1.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale, λ_{\max}

La détermination de la longueur d'onde maximale pour le *Victoria bleu basique* a été faite sur une solution de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en mesurant l'absorbance de cette solution en fonction de la longueur d'onde λ , entre 340 et 800 nm, en effectuant une mesure tous les 10 nm.

La longueur d'onde choisie devra nécessairement correspondre à la valeur la plus élevée de l'absorbance. Elle est de l'ordre de 617 nm.

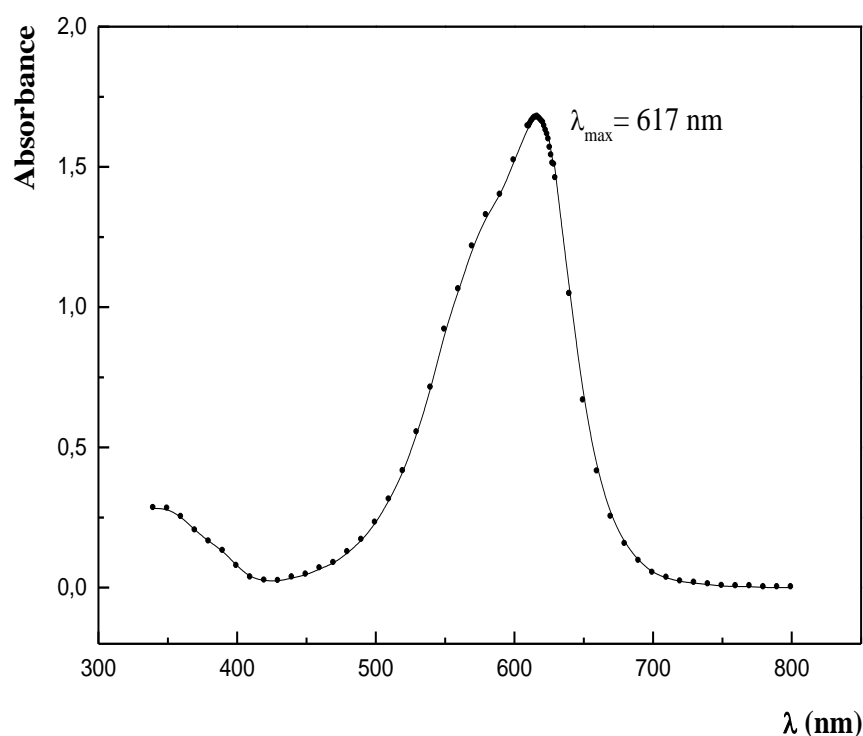


Fig. III.1 : Détermination de λ_{\max} du VBB.

III.1.2. Influence du pH sur λ_{\max}

L'étude de l'influence du pH sur λ_{\max} a été faite sur des solutions du VBB à différentes valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12. Le pH de chaque solution colorée a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et NaOH à 0,1 M. Le graphe obtenu après les balayages des spectres des différentes solutions de colorant est présenté sur la Figure III.2.

On remarque que pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 8, les courbes obtenues ont la même allure et que la longueur d'onde d'absorption maximale n'a pas été influencée par le changement du pH dans cette gamme. A partir des valeurs de pH supérieures à 8,16, les courbes obtenues changent d'allure, tout en gardant une autre valeur l'onde d'absorption maximale.

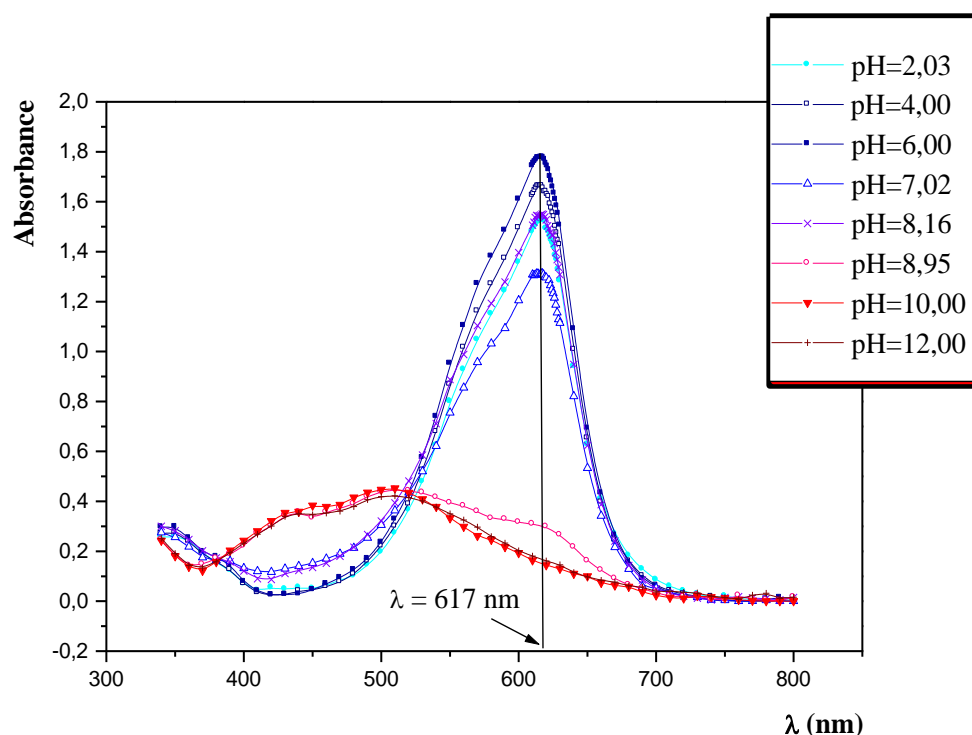


Fig. III.2 : Influence du pH sur λ_{\max} du VBB.

Le pH a influé sur le comportement du VBB, principalement en milieu basique ($\text{pH} > 8,25$) et fortement acide ($\text{pH} < 2$), où l'on a observé un changement de couleur de la solution. Le changement du pH du milieu pourrait changer la couleur de la solution, c'est-à-dire que lorsqu'on ajoute des ions H^+ ou OH^- , cela fait varier la structure moléculaire du colorant. Dans le milieu fortement acide inférieur à $\text{pH}=2$, la couleur de la solution change vers le vert, le jaune, puis vers le rouge brun clair (ajout des ions H^+). De $\text{pH} > 2$ jusqu'à $\text{pH}=8$, le colorant présente

sa vraie couleur spécifique bleue et garde une valeur stable de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}=617\text{nm}$). Or tout ajout des ions OH^- dans le milieu supérieur à $\text{pH}=8$ conduit à un changement de la couleur de la solution vers le rouge. Cela va avec le fait que le colorant VBB possède un $\text{p}K_a$ égal à 8,25. Dans les milieux fortement basiques, en plus du changement de la couleur vers le rouge, on a remarqué l'apparition d'un précipité rouge, et le milieu devient hétérogène, ceci rend difficile non seulement de prendre des mesures de l'absorbance de l'échantillon, mais aussi de suivre par la suite l'évolution du système adsorbant/adsorbé par spectrophotométrie.

Donc, pour la suite de notre étude, les manipulations seront réalisées dans la gamme de $\text{pH}=2$ à $\text{pH}=7$, où le VBB garde une longueur d'onde d'absorption maximale stable et égale à 617 nm, en plus présente sa même couleur bleue spécifique.

III.1.3. Etalonnage du VBB

L'étalonnage a été réalisé, en mesurant l'absorbance des solutions de concentrations en VBB variant de 1 à $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à la longueur d'onde de 617 nm. Les valeurs d'absorbance trouvées pour chaque concentration représentent les points de données utilisés pour tracer la courbe d'étalonnage présentée sur la Figure III.3.

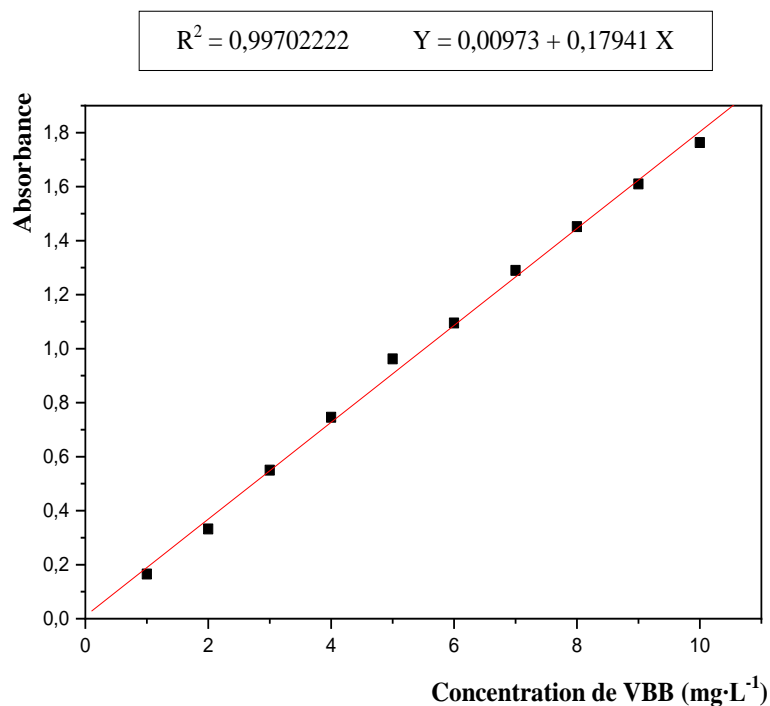


Fig. III.3 : Courbe d'étalonnage du VBB au maximum d'absorption.

Dans une gamme de concentration en VBB peut aller jusqu'à $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le graphe obtenu est linéaire et présente un coefficient de corrélation élevé ($0,99702 < R^2 < 1$), il montre que la lecture au spectrophotomètre est proportionnelle à la concentration du colorant dans la solution. Ce tracé peut servir par la suite pour déterminer la concentration résiduelle du colorant dans une solution en mesurant juste son absorbance et en appliquant l'Equation III.1.

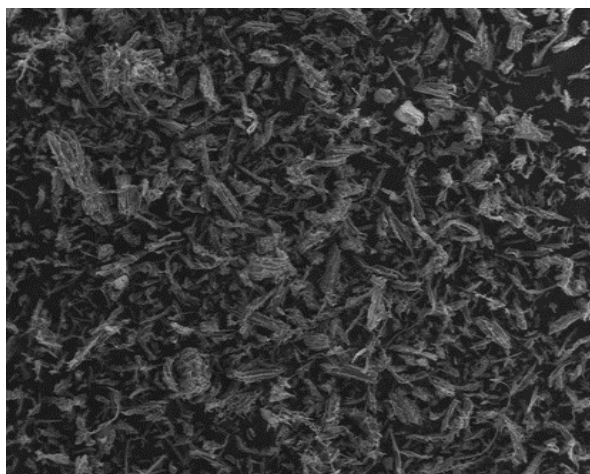
$$A = 0,00973 + 0,17941.C \quad (\text{III.1})$$

III.2. LA SCIURE DE BOIS

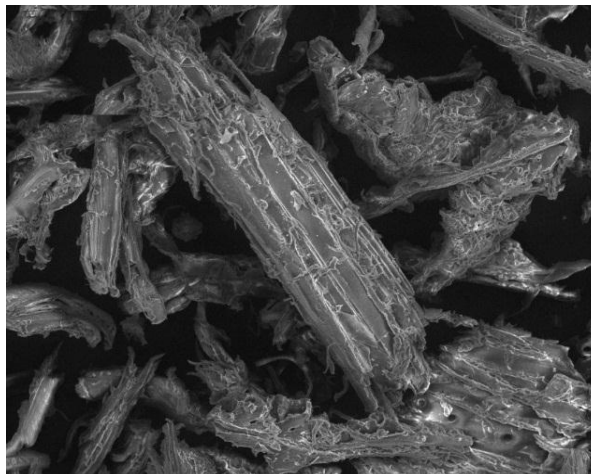
III.2.1. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

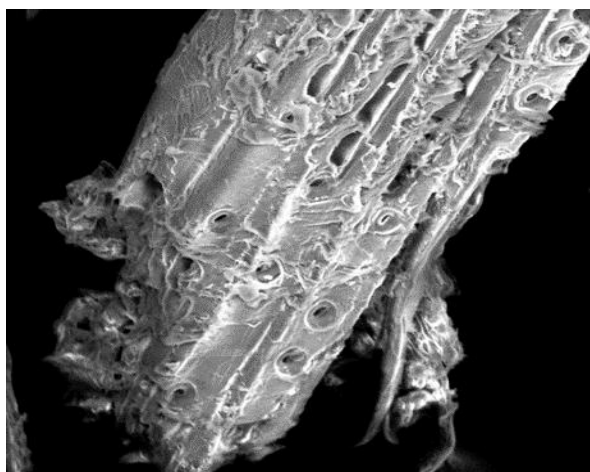
La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour décrire la microstructure de la surface de la sciure de bois. L'examen morphologique donne les différentes microphotographies MEB de l'échantillon. L'image agrandie à 800x, illustrée dans la Figure III.4 révèle une surface extérieure plus ou moins irrégulière et de structure hétérogène. L'image agrandie à 1650x montre la présence du vide intercellulaire sous forme de cavités longitudinales partiellement exposées. La structure poreuse est apparente sur la surface de certaines parties de cette image, des micropores sont également observés dans les parois de cavités longitudinales. Les images agrandies 1600x et 5000x, font apparaitre des tubes verticaux connus sous le nom de trachéides. Ce sont des cellules allongées dans la direction longitudinale et qui jouent le rôle de soutien et de conduction de la sève. La section transversale de ces cellules présentée dans l'image MEB agrandie à 2000x montre une partie de la structure ordonnée du bois, elle présente un ensemble de micro-tubes parallèles caractéristiques de la morphologie cellulaire du bois naturel avec des pores de tailles environ $9 \mu\text{m}$ de diamètre. En fait, l'alternance de faisceaux de fibres et de zones poreuses en forme de canaux fait du bois un très bon matériau adsorbant. Les murs épaissis des trachéides sont marqués par des lignes des trous connues sous le nom de ponctuations. Ces ponctuations permettent l'échange des substances avec les cellules adjacentes et rendent ainsi possible le mécanisme d'adsorption.



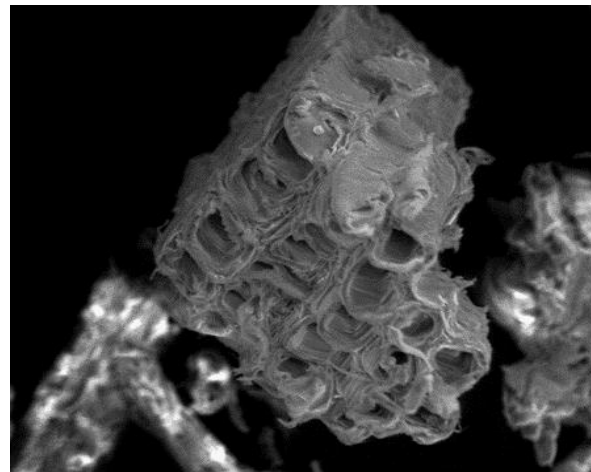
Grossissement : x 100



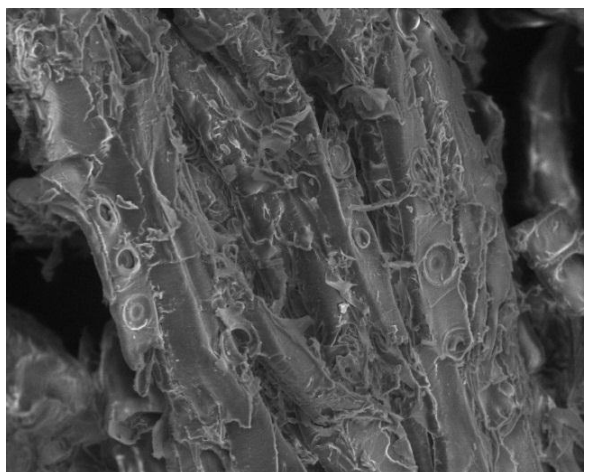
Grossissement : x 800



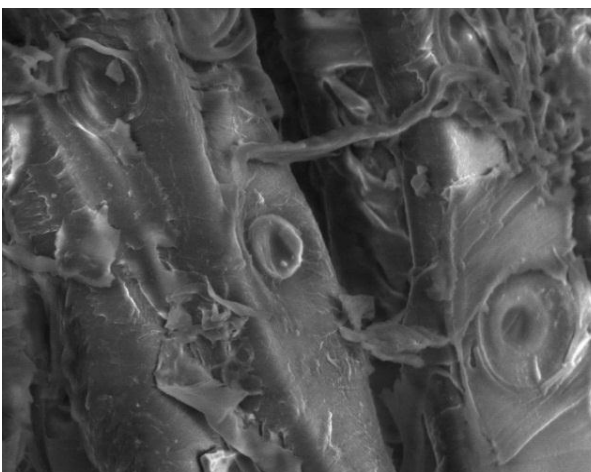
Grossissement : x 1650



Grossissement : x 2000



Grossissement : x 1600



Grossissement : x 5000

Fig. III.4 : Observation de la sciure de bois au microscope électronique à balayage (M.E.B).

L'analyse de l'énergie des rayons X générés par la sciure de bois placée sous un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 15 keV du microscope électronique à balayage permet d'avoir le spectre illustré sur la Figure III.5, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments présents à la surface examinée.

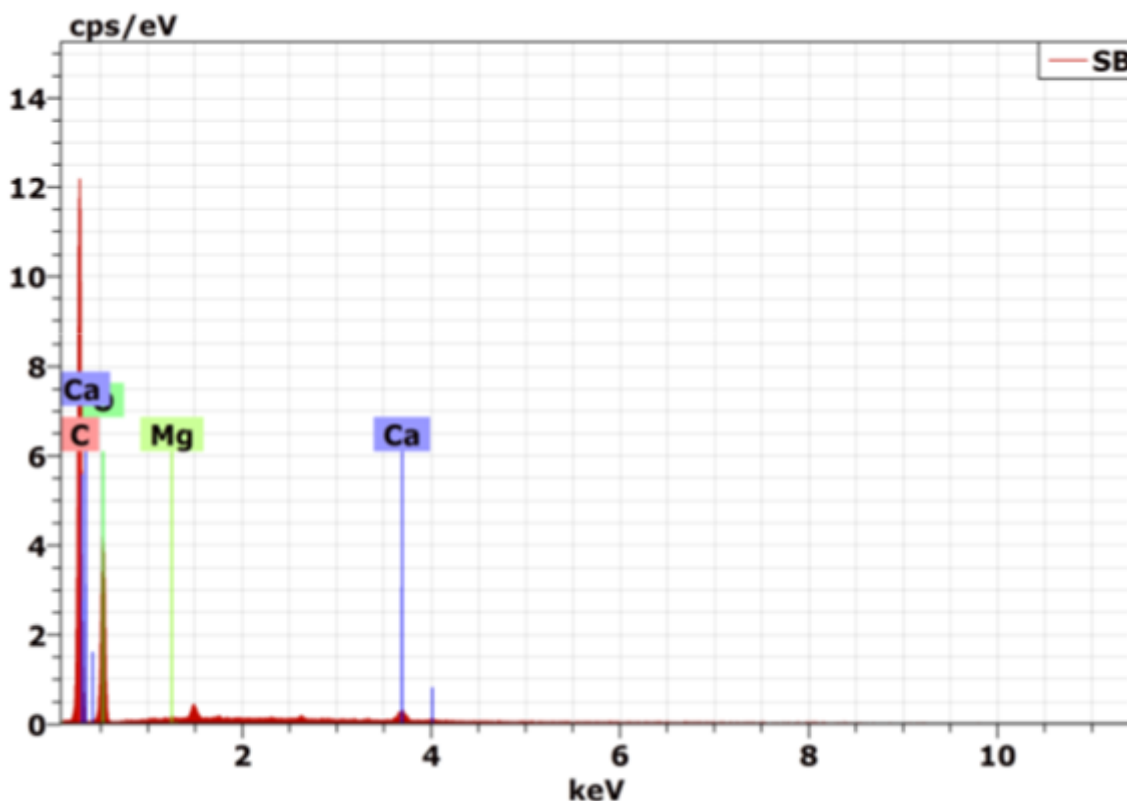


Fig. III.5 : L'EDS global de la sciure de bois.

Le spectre EDX montre la présence de différents éléments tels que le carbone, l'oxygène, le calcium, et le magnésium. À la vue du spectre, il est clair que les proportions massiques de carbone (56.41%) et d'oxygène (42.80%) sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique du matériau adsorbant.

III.2.1.2. Spectroscopie infrarouge de la sciure de bois

La spectrométrie infrarouge (IR) est un outil puissant pour identifier les types de groupements fonctionnels du biosorbant qui sont responsables d'interagir avec les molécules de colorant. La Figure III.6 présente le spectre du matériau étudié avant la biosorption des molécules de VBB.

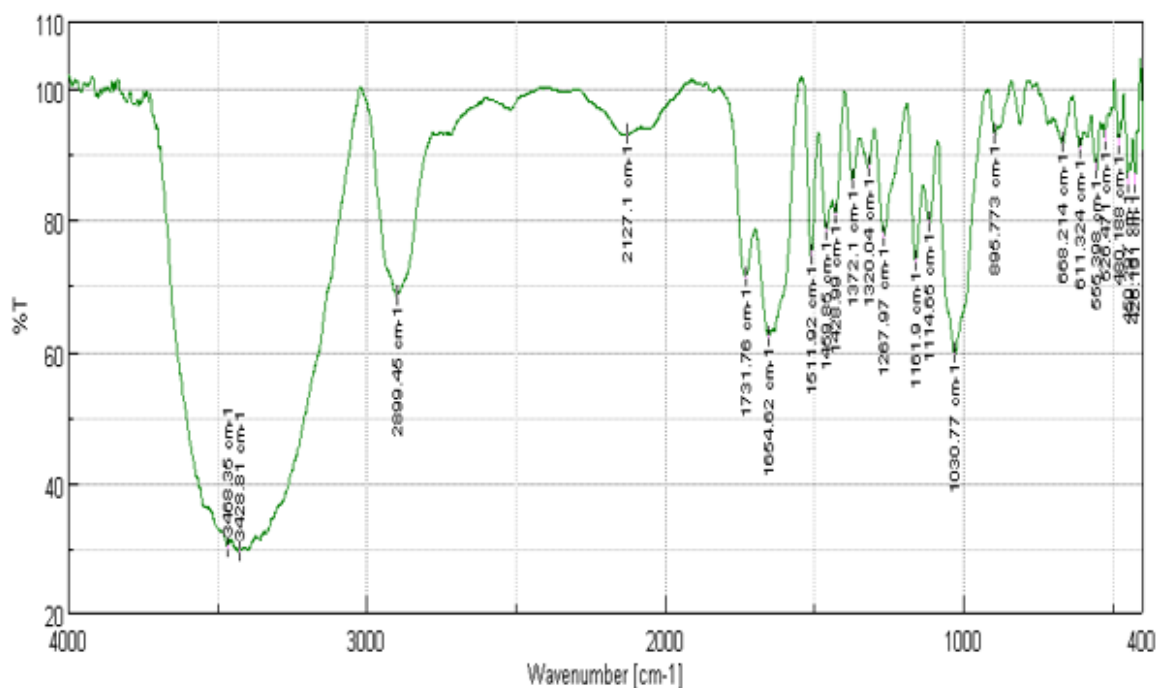


Fig. III.6 : Spectre infra rouge de la sciure de bois.

L'examen du spectre infrarouge de la sciure de bois permet de citer les principales bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande large vers 3300-3600 cm⁻¹, avec un pic à 3428,81 cm⁻¹ caractérise les vibrations d'élongation des liaisons O-H.
- Une bande à 2899,45 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H.
- Une bande à 1731,76 cm⁻¹ correspond à la présence d'un groupe carbonyle C=O des acides carboxyliques.
- Des bandes moyennes à fortes dans la région de 1654,82 à 1428,99 cm⁻¹ indiquent la présence d'un cycle aromatique.
- Une bande moyenne à 1267,97 cm⁻¹ est due à l'élongation de la liaison C-O des acides carboxyliques.
- Une bande à 1030,77 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons CH₂-OH.

III.2.1.3. Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX)

Le diffratogramme DRX de la sciure de bois étudiée a été enregistré sur un diffractomètre à rayons X D8 ADVANCE (Bruker, Allemagne) fonctionnant à 40 mA et à 40 kV, utilisant la

radiation monochromatique K α 1 du cuivre (Cu K α -radiation) ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), et géré par le logiciel EVA. L'angle de diffraction (2θ) variait de 5° à 100° avec une largeur de pas de $0,04^\circ$. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure III.7 :

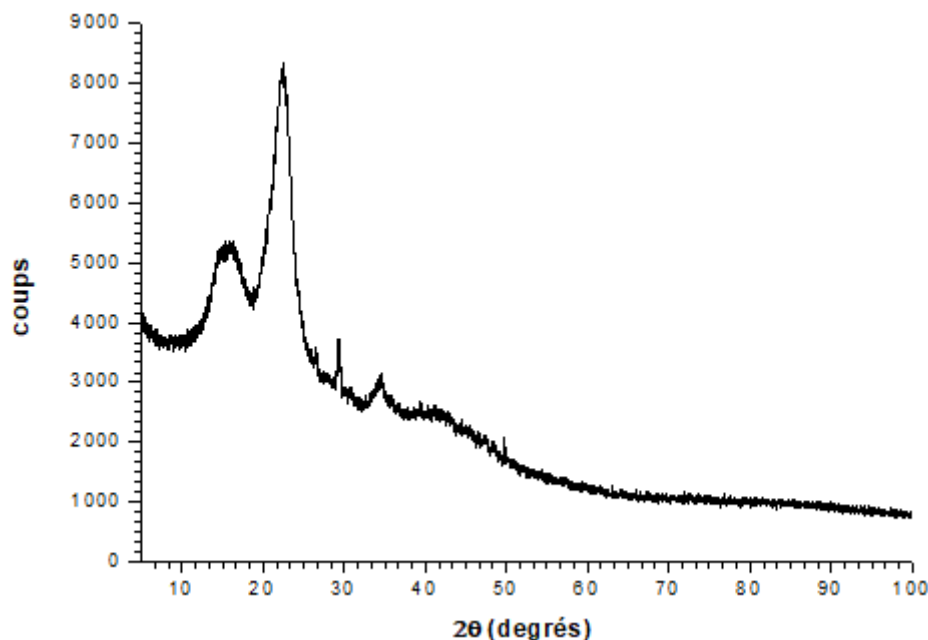


Fig. III.7 : Diffractogramme DRX de la sciure de bois.

L'analyse de la sciure de bois par les rayons X montre que le matériau est constitué de régions cristallines et de régions amorphes avec un pourcentage de 39,9 % et de 60,1 %, respectivement. Cette faible cristallinité ne permet pas au matériau de développer une grande surface spécifique. Le diffractogramme DRX de l'échantillon (Figure III.7) présente plusieurs pics caractéristiques de la cellulose C₆H₁₂O₆ native naturelle.

III.2.1.4. Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour la sciure de bois

Le pH du point de charge zéro est une propriété d'une importance fondamentale utilisée dans la science des surfaces pour modéliser l'interaction des surfaces solides immergées dans une solution aqueuse avec le soluté. Le pH du milieu affecte la charge globale portée par la surface de l'adsorbant et conduit à l'influence sur le taux d'adsorption (ANSARI et SEYGHALI, 2013 ; CRINI et BADOT, 2010 ; MONDAL *et al.*, 2012 ; ONWU et OGAH, 2010 ; SINGH, 2011).

La détermination du pH du milieu pour lequel la charge globale de la surface devient nulle (pH_{PZC}) du matériau a été réalisée à la température ambiante et selon la méthode présentée dans

le Chapitre II. Le graphe de la Figure III.8 montre la variation du pH_{final} de la suspension en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

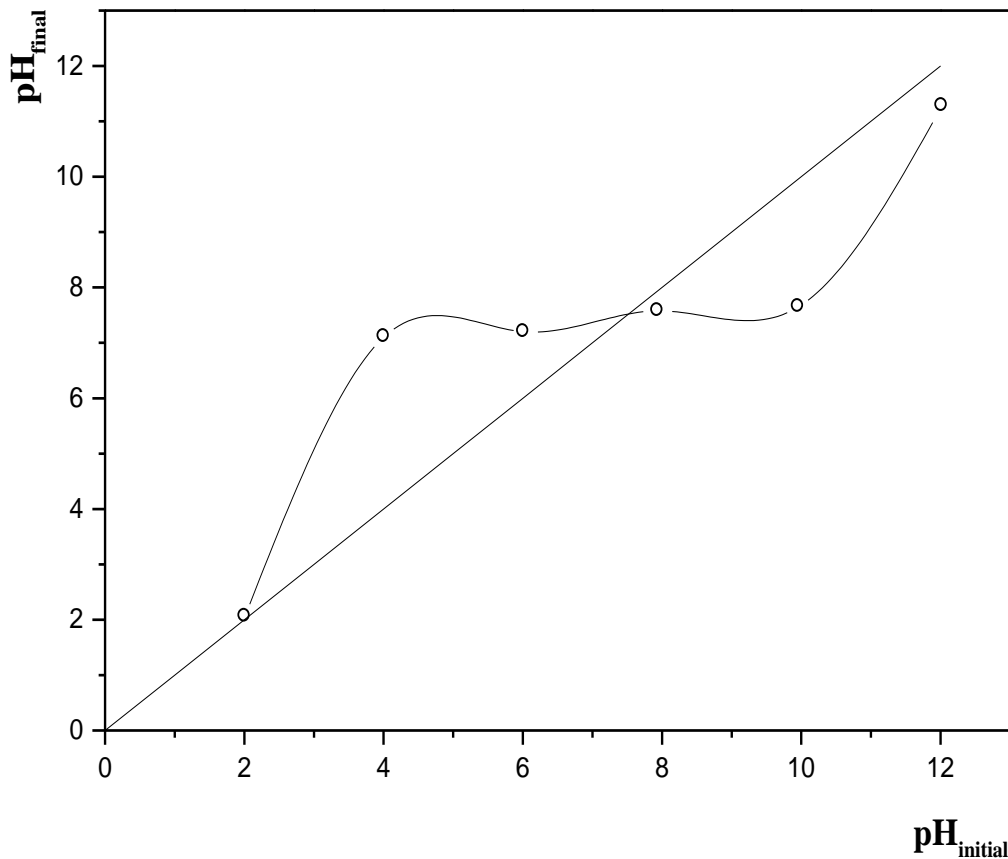


Fig. III.8 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) de la sciure de bois.

Le point d'intersection de la courbe résultante avec celle de la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$, correspond au point zéro charge (PZC) de la sciure de bois. Il a été trouvé égal à 7,52 dans notre cas. Lorsque le pH du système est inférieur à cette valeur, l'eau donne plus de protons que des groupes hydroxydes, donc la surface de l'adsorbant est chargée positivement et les espèces chargées négativement seront attirés sur elle, grâce à l'attraction électrostatique. Inversement, au-dessus de pH 7,52, et en raison de dépôt d'ions OH^- , la surface devient négativement chargée et elle sera donc plus active aux espèces chargées positivement.

III.2.1.5. Conductivité et pH de la sciure de bois en suspension

Les mesures du pH et de la conductivité de la sciure de bois finement divisée en suspension aqueuse, ont été prises selon le mode opératoire cité dans le Chapitre II. Les résultats montrent que la suspension présente une conductivité de l'ordre de $62,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et un pH du surnageant proche de la neutralité, égal à 6,35.

III.2.1.6. Surface spécifique de la sciure de bois

La mesure de la surface spécifique de l'adsorbant a été effectuée, sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosimetry Analyser, Etats-Unis) avec une masse de 0,1 g de sciure de bois finement divisée ($\Phi_1 < 0,200 \text{ mm}$) dégazée au préalable sous vide partiel à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 heures. La surface spécifique de la SB, déterminée à la pression relative $p/p^\circ = 0,306554517$, a été trouvée égale à $6,0894 \pm 0,1460 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Le volume total des pores dont le diamètre est inférieur à $20,8072 \text{ nm}$, déterminé à la pression relative $p/p^\circ = 0,900341587$, est égal à $0,003421 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ et la largeur moyenne des pores est de $2,24694 \text{ nm}$. La taille moyenne des particules est de l'ordre de $0,9853 \mu\text{m}$.

III.2.2. Adsorption du colorant sur la sciure de bois

III.2.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur la sciure de bois

Le pH de la solution est un paramètre important régissant le processus d'adsorption. Il influence non seulement le degré d'ionisation de l'adsorbat mais également la charge de surface des particules d'adsorbant présentes dans la solution. L'effet du pH sur l'adsorption du VBB par la sciure de bois a été étudié en faisant varier ce paramètre dans la gamme de pH 3 à 7. Il n'a pas été possible d'élargir cette échelle aux pH basique à cause de la transformation chimique du colorant en fonction du pH. Dans cette gamme de pH le colorant étudié a la même longueur d'onde d'absorption maximale, et présente sa même couleur bleue spécifique, d'où son nom victoria bleu basique.

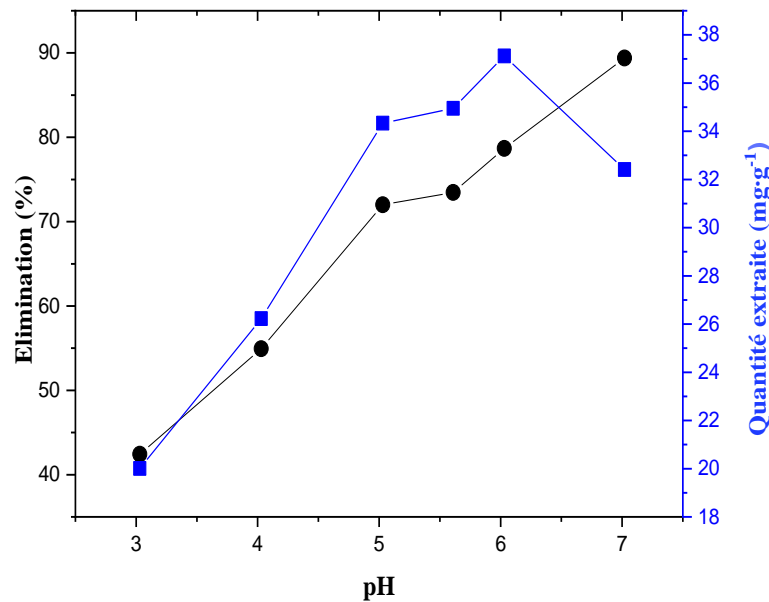


Fig. III.9 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.

$$[C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.07\text{g}, V=100\text{mL}, t=1 \text{ heure}, v=600 \text{ rpm}, \Phi_1, T=25^\circ\text{C}]$$

Les résultats du pourcentage de VBB retenu en fonction de la variation du pH de la solution montrent que l'adsorption par la sciure de bois est fortement dépendante du pH comme indiqué par CRINI et BADOT (2010) ; CRINI (2006). Il est clair qu'il existe une relation entre ce colorant cationique et la charge portée par la surface de l'adsorbant, qui est liée aux groupes fonctionnels présents sur la surface. La sciure de bois est constituée principalement par la cellulose et contient des groupements fonctionnels hautement réactifs (carboxyliques, phénoliques, hydroxyles, et aminés). En contact avec l'eau, ces groupements ioniques à la surface des particules se trouvent principalement sous la forme dissociée. La sciure de bois acquiert ainsi une charge globale négative qui attire le colorant cationique. L'augmentation du pH du milieu augmente efficacement le nombre de sites négatifs de la surface de l'adsorbant, cet effet favorise l'adsorption du VBB chargé positivement en raison de l'attraction électrostatique, et conduit à une augmentation de la quantité du colorant extraite. Ainsi la faible adsorption du VBB à pH acide par la sciure de bois peut être attribuée à la présence d'un excès d'ions H^+ qui rentrent en compétition avec les molécules de colorant sur les sites d'adsorption. La chute de la quantité de colorant extraite enregistrée à $\text{pH} > 6$ est peut être due à l'effet de pH sur l'intensité de coloration (Figure. III.2).

III.2.2.2. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VBB par la sciure de bois

L'un des paramètres qui affectent fortement la capacité de sorption est la quantité d'adsorbant présente dans la phase liquide, car elle détermine la capacité d'adsorbant pour une concentration initiale donnée de solution de colorant (ALJEBOREE *et al.*, 2014).

L'effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de colorant adsorbée et sur le taux d'élimination a été étudié à 25 °C en mettant en contact 100 mL d'une solution de colorant de 20 mg·L⁻¹ avec différentes doses de sciure de bois (de 0,02 à 0,4 g). Après traitement, le liquide surnageant a été séparé de l'adsorbant par centrifugation à 3000 rpm pendant 20 min et son absorbance a été mesurée pour déterminer la concentration résiduelle du VBB. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe représentée sur la Figure III.10 donnant la variation de la quantité de VBB adsorbée et du pourcentage de décoloration de la solution à l'équilibre, en fonction de la masse de la sciure de bois ajoutée.

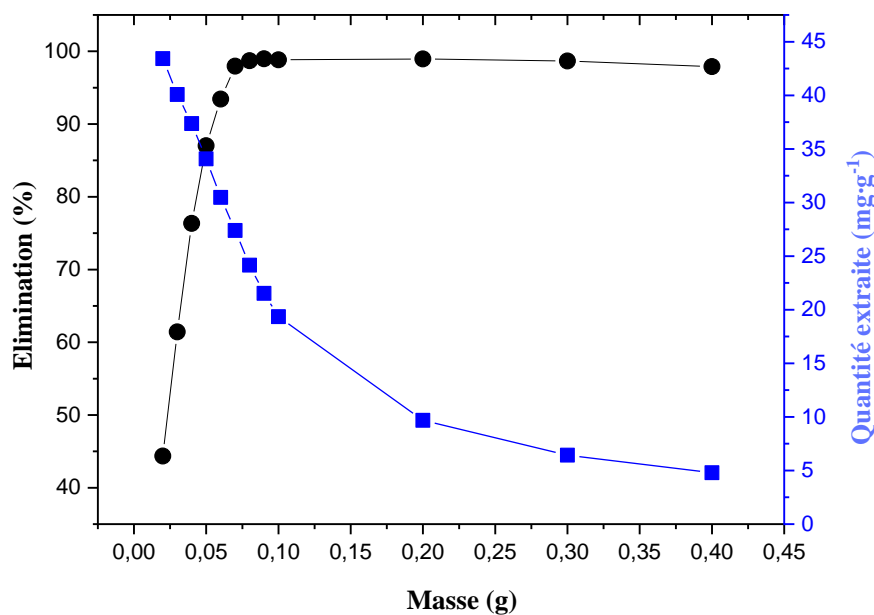


Fig. III.10 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.

[C=20 mg·L⁻¹, V=100mL, t=1 heure, v=600 rpm, Φ1, pH=6, T=25°C]

L'augmentation du pourcentage d'élimination du colorant avec la dose d'adsorbant pourrait être attribuée à une augmentation de la surface exposée de l'adsorbant, augmentant ainsi le nombre

de sites d'adsorption disponibles pour l'adsorption, comme cela a déjà été rapporté par PIRBAZARI *et al.*, (2014) ; SAEED *et al.*, (2010). Le pourcentage de décoloration atteint le palier à 98 % pour une masse de 0,07 g de sciure de bois, c'est-à-dire que tout ajout de masse supérieur à cette valeur ne conduit pas à un changement significatif du pourcentage de colorant retenu. La quantité de colorant extraite à ce niveau est de l'ordre de $28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. D'après la Figure III.10, Il est évident que la capacité d'adsorption (Q_e) a relativement diminué avec l'augmentation de la dose d'adsorbant à concentration et volume de colorant constants. De nombreux facteurs peuvent contribuer à cet effet de dose d'adsorbant. Lorsque la dose d'adsorbant est augmentée, les sites d'adsorption restent non saturés pendant la réaction d'adsorption, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption ; l'agrégation ou bien l'agglomération de particules de sorbant à des doses plus élevées, qui conduirait à une diminution de la surface totale de l'adsorbant et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion (ADEYEMO *et al.*, 2015 ; NAGESWARA RAO *et al.*, 2011).

III.2.2.3. Détermination du temps de contact d'adsorption du VBB sur la sciure de bois

Cette étape a pour but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre c'est-à-dire la saturation du support solide par l'adsorbat. Sous des conditions opératoires bien déterminées de température (25°C), d'agitation (600 rpm), de concentration en VBB ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), et de masse d'adsorbant (0,07 g), nous avons suivi l'adsorption du *Victoria bleu basique* sur la sciure de bois en fonction du temps. La courbe de la Figure III.11 montre l'évolution de la quantité de VBB adsorbée et du pourcentage de décoloration de la solution par la sciure de bois au cours du temps de contact.

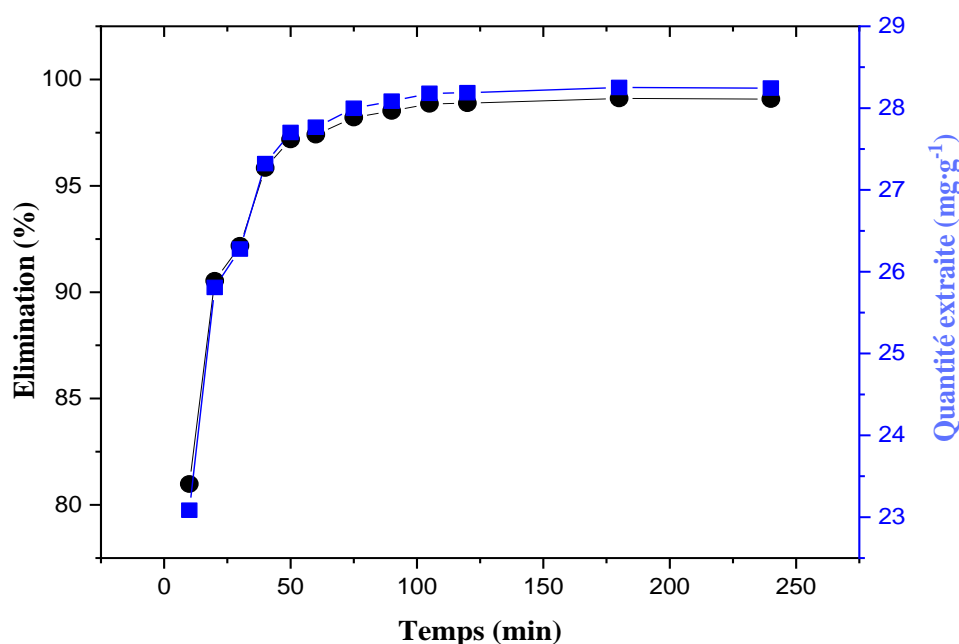


Fig. III.11 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par la sciure de bois.

$$[C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.07\text{g}, V=100\text{mL}, v=600 \text{ rpm}, \Phi_1, \text{pH}=6, T=25^\circ\text{C}]$$

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que, le temps de contact de 10 minutes est suffisant pour éliminer plus de 80% de ce colorant, et qu'il faut seulement 40 minutes d'agitation pour arriver à une élimination quasi totale de la couleur. Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du VBB sur la sciure de bois est très rapide, donc, une forte affinité de cet adsorbant pour ce colorant. Les courbes expérimentales relatives aux variations de Q_t et de pourcentage d'élimination en fonction du temps de contact sont d'une évolution analogue. D'ailleurs ce fait est très bien perçu sur la Figure III.11 où le taux d'adsorption maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier. L'adsorption rapide des molécules du colorant est attribuée à l'existence de sites libres pendant les premières minutes, mais au fur et à mesure les sites se saturent et le nombre de sites libres est réduit. La quantité extraite de colorant à 40 minutes est environ $28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

III.2.2.4. Isotherme d'adsorption du *Victoria bleu basique* sur la sciure de bois

L'isotherme d'adsorption a été réalisée dans des conditions de $\text{pH} = 6$, de température (25°C), et d'agitation (600 rpm). Un temps de contact de 40 minutes, correspondant à l'équilibre

apparent, déterminé grâce aux études cinétiques, a été respecté. Des solutions de 100 mL de concentrations initiales en VBB comprises entre $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été utilisées, et une masse de 0,07g de sciure de bois a été ajoutée au temps zéro à chaque solution.

La concentration résiduelle du colorant dans la solution à l'équilibre (C_e) a été mesurée par spectrophotométrie et la capacité d'adsorption (Q_e) a été déterminée en utilisant l'Equation III.2

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{III.2})$$

Où : Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la quantité de colorant extraite à l'équilibre ;

C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est la concentration initiale en VBB ;

C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est la concentration du VBB à l'équilibre ;

V (L) est le volume de la solution ;

m (g) est la masse de l'adsorbant.

Après traitement, les résultats obtenus permettent de tracer la courbe présentée dans la Figure III.12.

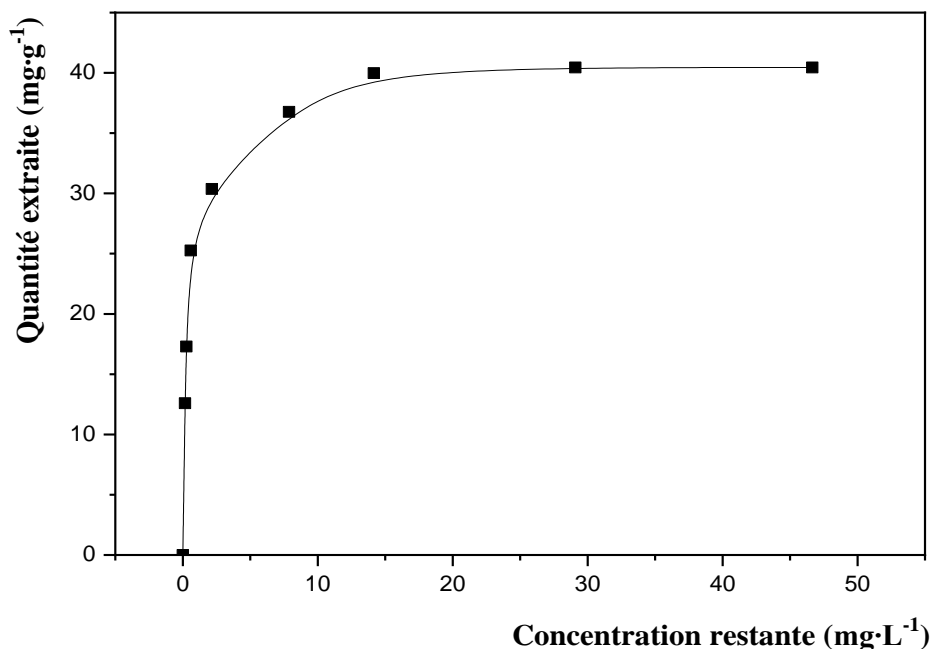


Fig. III.12 : Isotherme d'adsorption du VBB par la sciure de bois.

[$m=0.07\text{g}$, $V=100\text{mL}$, $v=600\text{rpm}$, $t=40\text{min}$, Φ_1 , $\text{pH}=6$, $T \text{ milieu}=25^\circ\text{C}$]

L'isotherme d'adsorption a été tracée afin de déterminer la capacité maximale de la sciure de bois à adsorber le colorant (VBB), selon la courbe de la Figure III.12, elle est de l'ordre de 40,45 mg·g⁻¹. L'allure du graphe obtenu est simple, et possède la forme classique d'une isotherme de type H (cas particulier de l'isotherme de Langmuir). La pente initiale de la courbe ne peut pas être distinguée de l'infini, et montre une très forte affinité des molécules de *Victoria bleu basique* vis-à-vis la sciure de bois.

III.2.2.5. Modélisation des résultats expérimentaux

L'analyse des données isothermes d'adsorption est très cruciale car elle indique la manière dont les molécules d'adsorbat sont réparties entre la phase liquide et la phase solide, d'une part et d'autre part le ou les mécanismes de fixation de celles-ci sur le solide. Les résultats expérimentaux obtenus de l'adsorption des ions VBB sur la sciure de bois ont été ajustés aux modèles des isothermes d'adsorption bien connus décrits dans la littérature. Nous avons utilisé pour ce but les modèles : de Langmuir, de Freundlich, d'Elovich et de Redlich-Peterson. Les critères statistiques de choix du modèle adéquat pour décrire les caractéristiques d'équilibre sont le coefficient de régression R² et la comparaison des quantités trouvés par la modélisation avec celles déterminées expérimentalement.

III.2.2.5.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat. La valeur de (0 < 1/n < 1) indique que l'adsorption est favorable.

Afin de déterminer les paramètres K_F et 1/n correspondants au modèle de Freundlich on utilise l'Equation III.3.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad \text{(III.3)}$$

Avec

Q_e : (mg·g⁻¹) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

K_F : [(mg·g⁻¹(L·mg⁻¹)^{1/n})] est le coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide ;

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

La Figure III.13 représente l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle de Freundlich. La figure montre que le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ ne présente pas des points alignés sur une droite et de ce fait, on obtient un faible coefficient de régression linéaire égal à $R^2 = 0,880$.

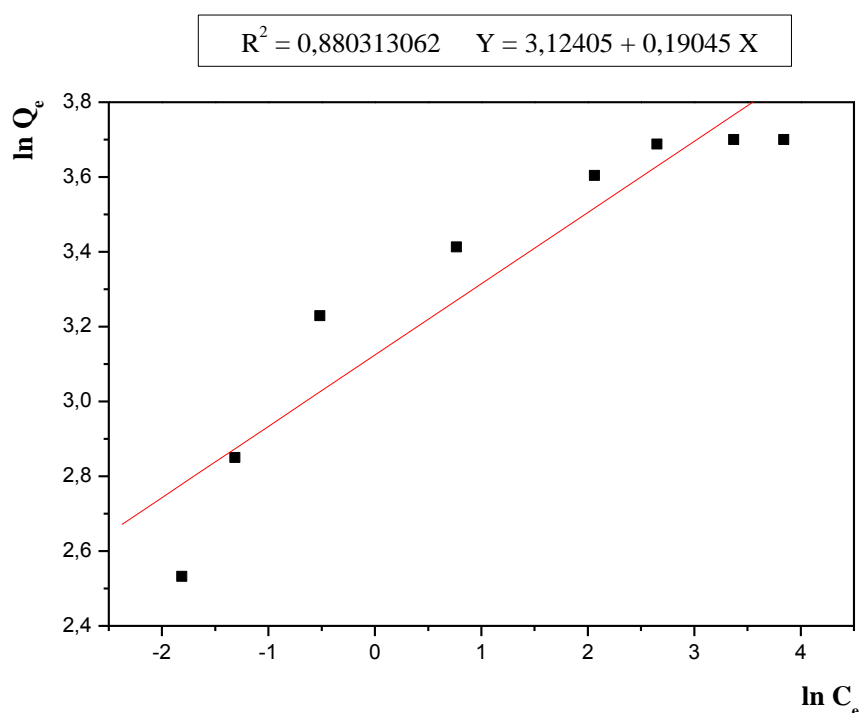


Fig. III.13 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.

Le tracé du modèle de Freundlich permet d'obtenir les constantes caractéristiques de l'adsorption k_F et n . les paramètres du modèle de Freundlich obtenus sont présentés sur le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.

Paramètres	Modèle de Freundlich		
	R^2	n	$K_F [mg \cdot g^{-1} (L \cdot mg^{-1})^{1/n}]$
	0,880313062	5,2507	22,7382

La valeur de la constante de Freundlich K_F montre la grande capacité d'adsorption de la sciure de bois vis-à-vis du *Victoria bleu basique*. D'autre part, le coefficient $n > 1$ représente une condition favorable de l'adsorption. La valeur $1/n < 1$ caractérise une isotherme de type L et traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, et une compétition minimale entre l'adsorbat et le solvant pour les sites d'adsorption.

III.2.2.5.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption en monocouche sur une surface complètement homogène avec un nombre fini de sites identiques et une interaction négligeable entre les molécules adsorbées. L'expression linéaire du modèle de Langmuir est donnée par l'Equation III.4.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{K_L Q_m} \quad \text{(III.4)}$$

Où

Q_e : ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

Q_m : ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption de saturation ;

K_L : ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) est la constante de Langmuir.

Le tracé de l'équation de ce modèle est représenté sur la Figure III.14.

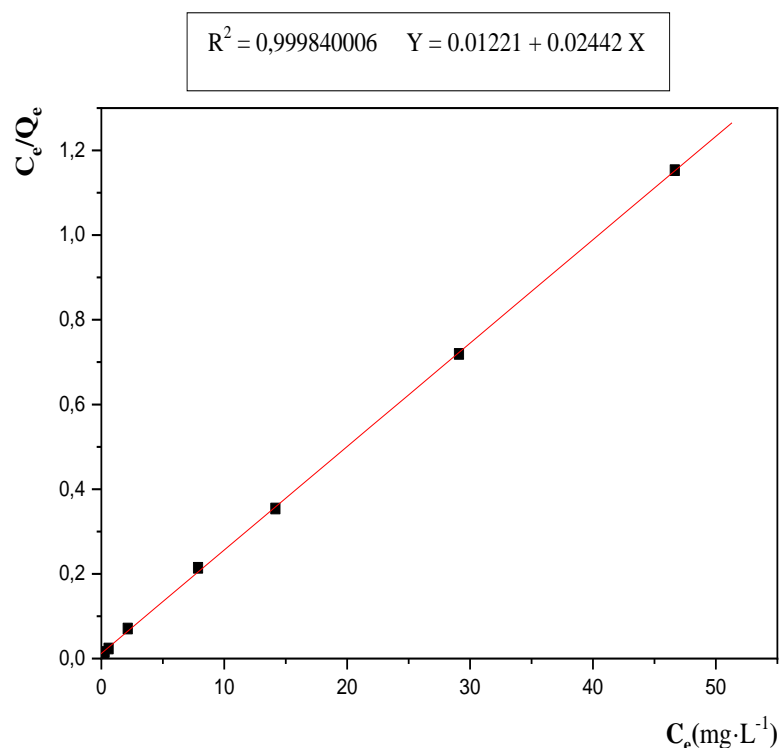


Fig. III.14 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.

Le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour modéliser l'adsorption du VBB par la sciure de bois comme le montre la Figure III.14, grâce à la grande valeur enregistrée du coefficient de régression linéaire de la droite obtenue ($R^2 = 0,999$). Par ailleurs, la quantité extraite calculée par ce modèle ($Q_{m(\text{cal})} = 40,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est pratiquement celle déterminée expérimentalement à l'équilibre ($Q_{m(\text{exp})} = 40,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Les principaux paramètres caractérisant ce modèle figurent dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.

Paramètres	Modèle de Langmuir		
	R^2	$K_L = b \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1}\text{)}$	$Q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$
	0,999840006	2	40,9500

Le modèle de Langmuir confirme la valeur de la quantité maximale du VBB adsorbée enregistrée expérimentalement et en plus décrit la fixation d'une monocouche des molécules de VBB sur la surface de la sciure de bois.

De plus, les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent également être exprimées en termes de facteur de séparation sans dimension (R_L) qui est déterminé l'aide de l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{(III.5)}$$

Où

K_L : est la constante de Langmuir (indique la nature de l'adsorption et la forme de l'isotherme);

C_0 : représente la concentration initiale en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (HALL *et al.*, 1966).

La valeur de R_L indique si le type d'isotherme observé est favorable ($0 < R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$) (KOSWOJO *et al.*, 2010).

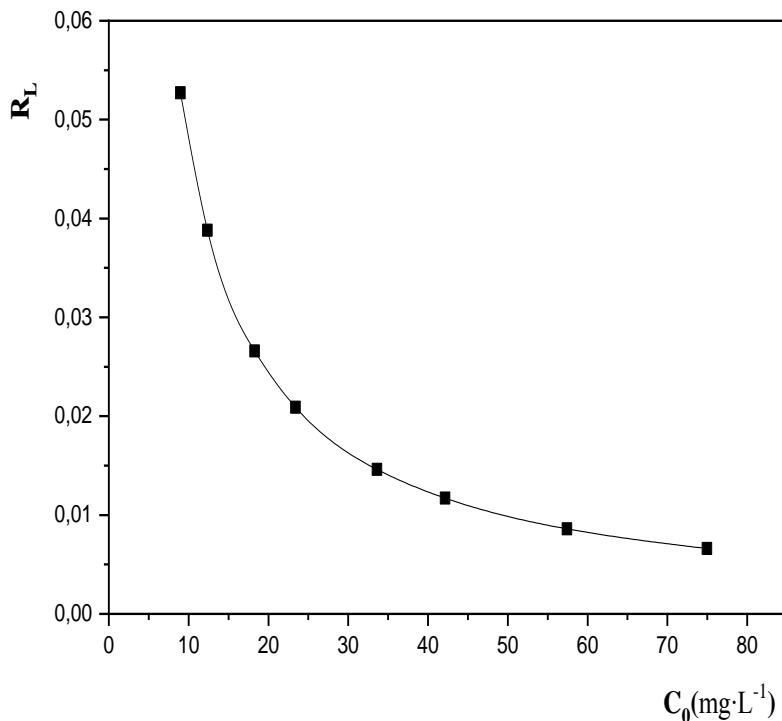


Fig. III.15 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour la sciure de bois.

On remarque d'après les résultats de R_L que $0 < R_L < 1$ ce qui correspond à un processus d'adsorption favorable de VBB sur la sciure de bois.

III.2.2.5.3. Le modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (ABBAS et TRARI, 2015) repose sur le principe de la cinétique et suppose que le nombre de sites d'adsorption augmente de façon exponentielle avec l'adsorption, ce qui suppose une adsorption en multicouche décrite par l'Équation III.6.

$$\ln\left(\frac{Q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E)Q_m - \frac{Q_e}{Q_m} \quad \text{(III.6)}$$

Où

K_E ($L \cdot mg^{-1}$) est la constante d'Elovich à l'équilibre ;

Q_m ($mg \cdot g^{-1}$) est la capacité maximale d'adsorption ;

Q_e ($mg \cdot g^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

C_e ($g \cdot L^{-1}$) est la concentration de VBB à l'équilibre.

La constante d'équilibre et la capacité maximale peuvent être calculées à partir de la courbe de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de Q_e , à partir de la Figure III.16. Les paramètres théoriques d'isotherme d'Elovich ainsi que le coefficient de régression de la droite obtenue sont répertoriés sur le Tableau III.3.

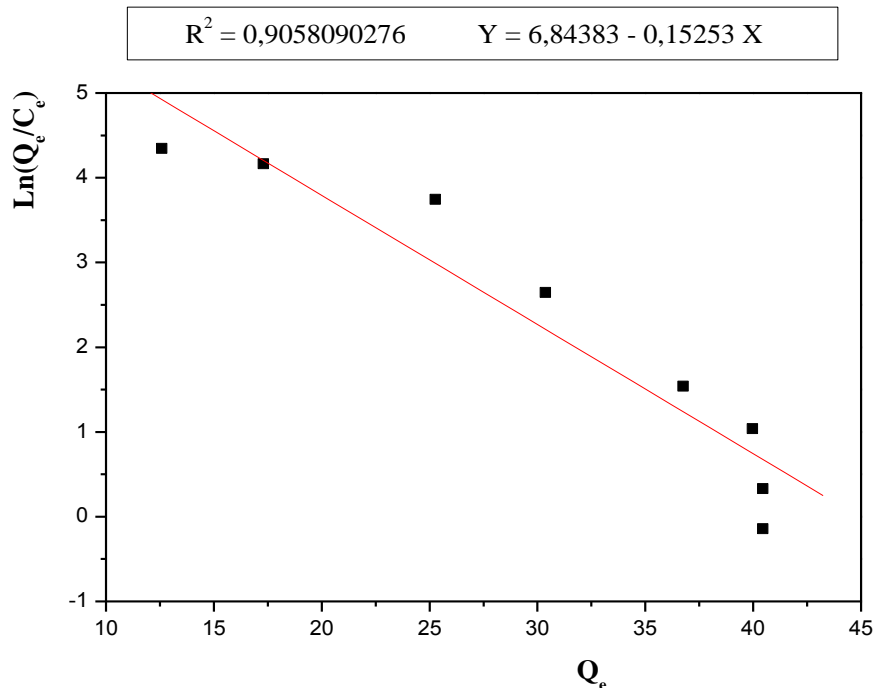


Fig. III.16: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.

Tableau III.3 : Paramètres d'isotherme d'Elovich de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.

	Modèle d'Elovich		
Paramètres	R ²	K _E (L·mg ⁻¹)	Q _m (mg·g ⁻¹)
	0.9058090276	143.086	6.556

D'après les résultats obtenus, en particulier les valeurs du coefficient de régression linéaire et celle de la quantité maximale extraite, nous pouvons avancer le fait que ce modèle ne traduit pas de façon correcte l'adsorption du VBB sur la sciure de bois. En effet, la valeur de R² est modérée R² = 0.9058 ; en plus la valeur de Q_{m(cal)} = 6.556 mg·g⁻¹ est très loin de celle déterminée expérimentalement Q_{m(exp)} = 40,45 mg·g⁻¹ (Tableau III.3).

III.2.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson :

L'isotherme de Redlich-Peterson est un modèle empirique qui propose une équation intégrant trois paramètres plus appropriés pour la description de l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations (EL QADA *et al.*, 2008), et qui peut être appliquée pour les systèmes homogènes ou hétérogènes. (REDLICH et PETERSON, 1959).

Cet isotherme combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich, et le mécanisme d'adsorption proposé est un processus hybride qui ne suit pas l'adsorption idéale en monocouche. L'équation III.7 de Redlich-Peterson est réduite à l'isotherme de Freundlich à faible recouvrement de surface et à l'isotherme de Langmuir à forte concentration en adsorbant (MILENKOVIC *et al.*, 2013).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{K_L^{n-1}}{Q_m} C_e^n \quad \text{(III.7)}$$

Où

Q_e (mg·g⁻¹) et Q_m (mg·g⁻¹) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et de saturation, respectivement ;

K_L est la constante de Langmuir ;

n est la constante de Freundlich.

L'exposant n compris entre zéro et 1. Pour $n = 1$, l'Equation précédente réduit au modèle d'isotherme de Langmuir et pour $n = 0$, elle réduit à l'équation de Henry (KAZAK *et al.*, 2015). Les constantes de Redlich-Peterson (Q_m , K_L , n) ont également été déterminées en utilisant la pente de la Figure. III.17; Celles-ci sont énumérées dans le Tableau III.4.

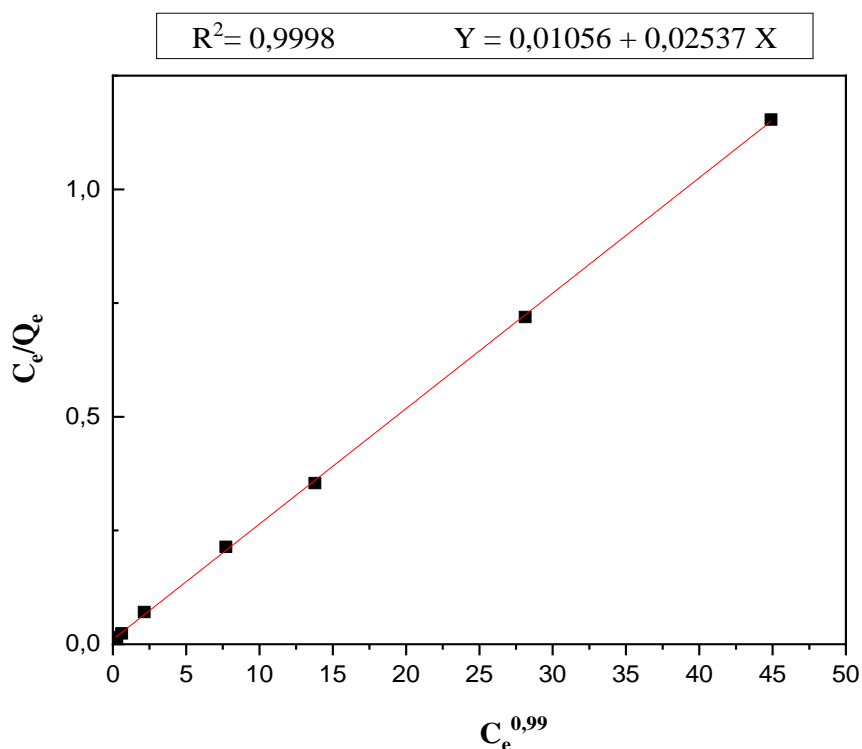


Fig. III.17 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB
Par la sciure de bois.

Tableau III.4 : Paramètres d'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.

Paramètres	Modèle de Redlich-Peterson			
	R^2	n	K_L (L·mg ⁻¹)	Q_m (mg·g ⁻¹)
	0,9998	0,99	2,4099	39,07

On peut constater que la valeur de n tend vers 1 ($n = 0,99$), ce qui indique que le modèle appliqué se rapproche effectivement du modèle de Langmuir. Les valeurs du Tableau III.4 montrent que la capacité de sorption maximale, Q_m , est pratiquement celle déterminée expérimentalement ($40,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$); aussi la valeur du coefficient de régression linéaire est très grande ($R^2 = 0,9998$). Sur ce, le modèle de Redlich-Peterson confirme de façon acceptable le fait que le processus de sorption est plus en monocouche qu'en multicouche.

La comparaison de la forme d'isotherme trouvée expérimentalement avec les formes non linéaires correspondantes aux isothermes de Langmuir, Freundlich, Elovich, et Redlich-Peterson est illustrée par la Figure III.18.

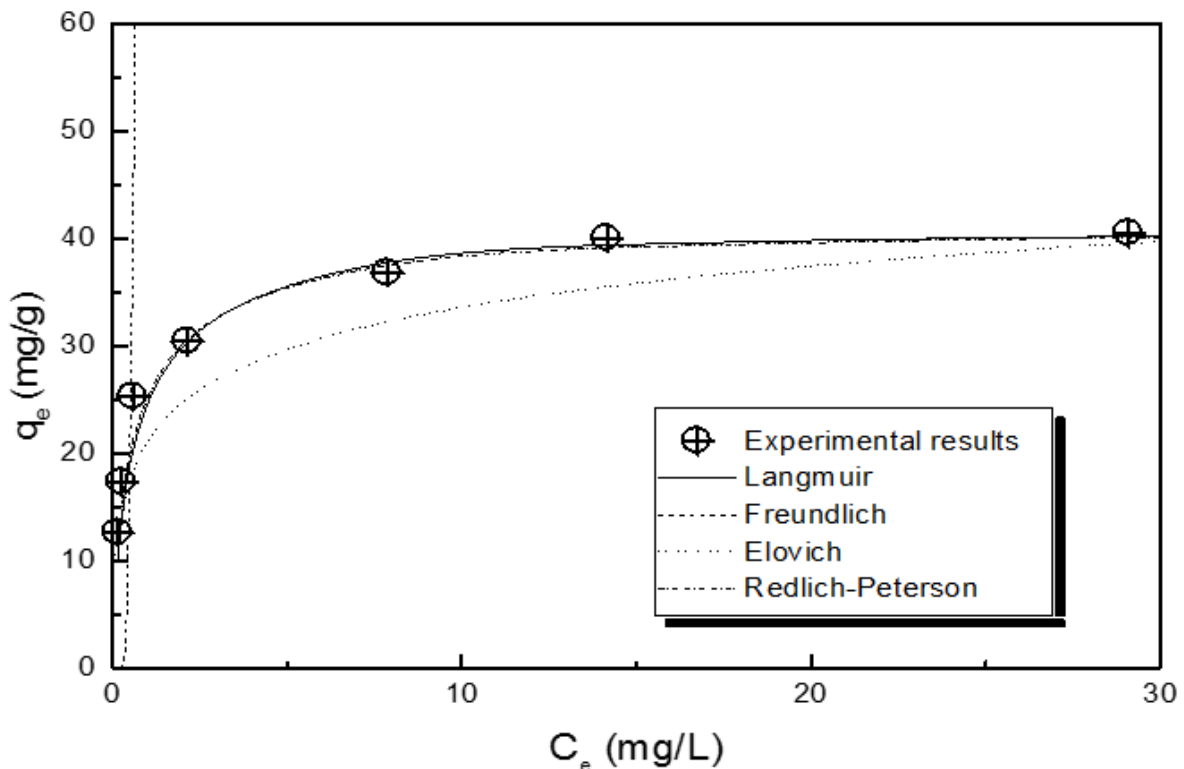


Fig. III.18 : Application des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VBB sur la sciure de bois (*Formes non linéaires*).

Il en ressort, d'après les résultats de calcul, que les modèles de Langmuir et Redlich-Peterson s'ajustent bien sur tous les points déterminés expérimentalement. Les courbes des formes non linéaires correspondantes sont superposables sur celle expérimentale (Figure III.18). Ces deux modèles sont donc les plus appropriés pour décrire le phénomène d'adsorption des cations du colorant VBB sur la sciure de bois, et ce en se basant sur les coefficients de régression

R^2 très élevés (0,9998 pour les deux) et les capacités d'adsorption calculées (40,45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et 39,07 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivement pour Langmuir et Redlich-Peterson, pratiquement égales à celle déterminée expérimentalement (40,95 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). De plus, le modèle de Redlich-Peterson n'est confirmé que si l'exposant n est très proche de l'unité (0,99), ce qui nous ramène à des équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir pratiquement similaires. Par conséquent, les éventuelles hypothèses liées à ce phénomène de rétention sont celles du modèle de Langmuir, qui prévoit une adsorption en monocouche sur des sites actifs énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant.

III.2.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois

L'étude de la cinétique d'adsorption nous permettra de déterminer d'une part, les constantes de vitesse d'adsorption et d'autre part, l'ordre de la réaction de surface. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant l'adsorption.

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du VBB par la sciure de bois : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

III.2.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (CAVET, 2003). La constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre est déduite à partir de la forme linéaire du modèle établi par Lagergreen (LAGERGREN, 1898), exprimée par l'Equation III.8.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{III.8})$$

Où

Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont les quantités d'adsorbat extraites aux temps t et à l'équilibre, respectivement ;

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

La Figure III.19 représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, et montre la variation de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t .

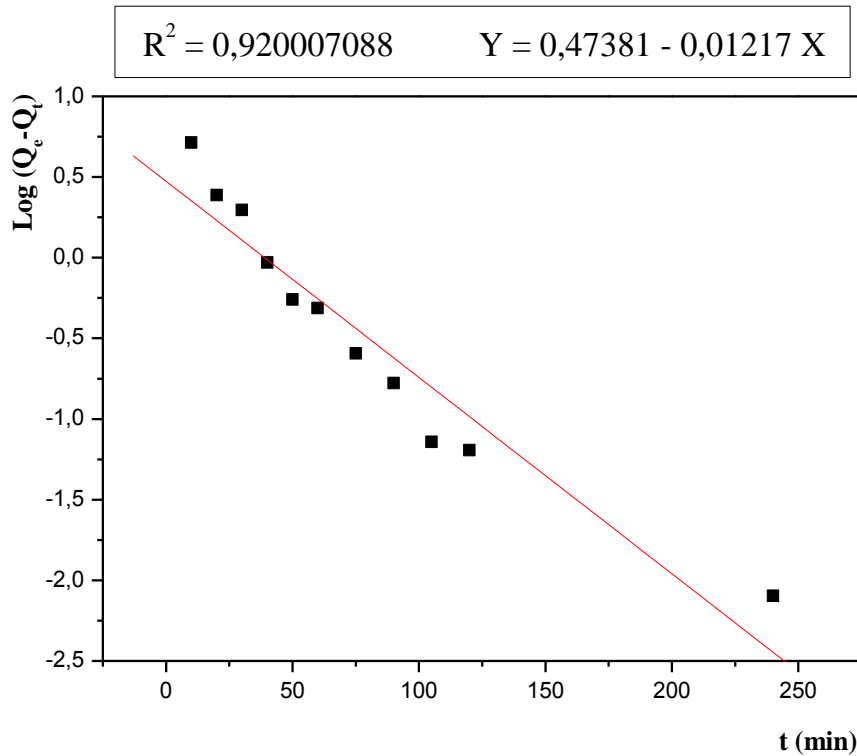


Fig. III.19 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l’adsorption du VBB par la sciure de bois.

La constante cinétique k_1 , la quantité de VBB adsorbée à l’équilibre Q_e , et le coefficient de régression linéaire R^2 de la droite obtenue sont reportés sur le Tableau III.5.

III.2.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre

Dans ce modèle, l’étape limitante est l’adsorption en surface impliquant la chimisorption, où l’élimination de l’adsorbat à partir d’une solution est due à des interactions physico-chimiques entre les deux phases (WANG *et al.*, 2007).

L’Equation III.9 exprime la forme développée du modèle cinétique de pseudo-second ordre (HO et MCKAY, 1999) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{(III.9)}$$

Où

Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont les quantités d’adsorbat extraites aux temps t et à l’équilibre, respectivement ;

k_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre.

Le modèle est généralement représenté par sa forme linéaire, comme illustré sur la Figure III.20. Les paramètres cinétiques ajustés au modèle de pseudo-second ordre pour l'élimination des molécules de VBB par la sciure de bois à 25 °C sont présentés sur le Tableaux III.5.

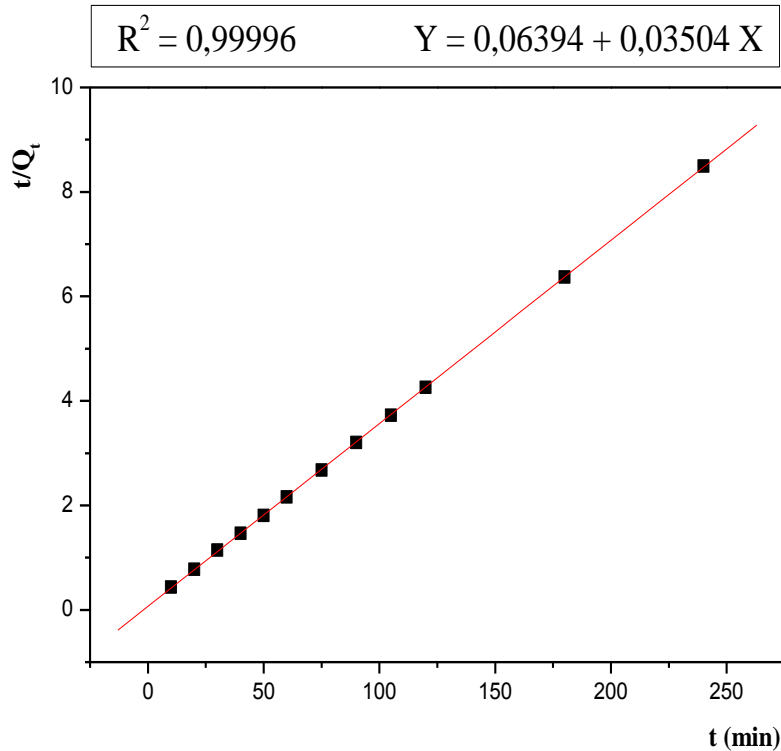


Fig. III.20 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VBB par la sciure de bois.

L'équation de pseudo-second ordre a très bien traduit les données expérimentales avec un coefficient de régression R^2 qui coïncide pratiquement avec l'unité ($R^2 = 0.99996$) et surtout la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (cal) = 28,538 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, pratiquement égale à celle déterminée expérimentalement (Q_e (exp) = 28,251 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

III.2.2.6.3. Diffusion intraparticulaire

Vu que les deux modèles cinétiques cités au-dessus ne peuvent, à eux seuls, identifier les mécanismes de diffusion, le modèle de diffusion intraparticulaire a également été testé dans le but de vérifier quelle est l'étape limitante du processus d'adsorption (WEBER et MORRIS, 1963). La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (k_{id}) est déterminée à l'aide de l'Équation III.10.

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{(III.10)}$$

Où

k_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ;

C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est une constante qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

KANNAN et SUNDARAM, (2001) ont montré que lorsque la valeur de C est grande, l'effet de couche limite devient grand. Par ailleurs, si la représentation graphique de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite, le processus de sorption sera contrôlé par la diffusion intra-particulaire uniquement. Cependant, si les données présentent des graphiques multi-linéaires, deux étapes ou plus influencent le processus de sorption (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

La Figure III.21 présente le tracé de ce modèle. La valeur de la constante de diffusion intraparticulaire k_{id} , ainsi que celle de R^2 sont données dans le Tableau III.5.

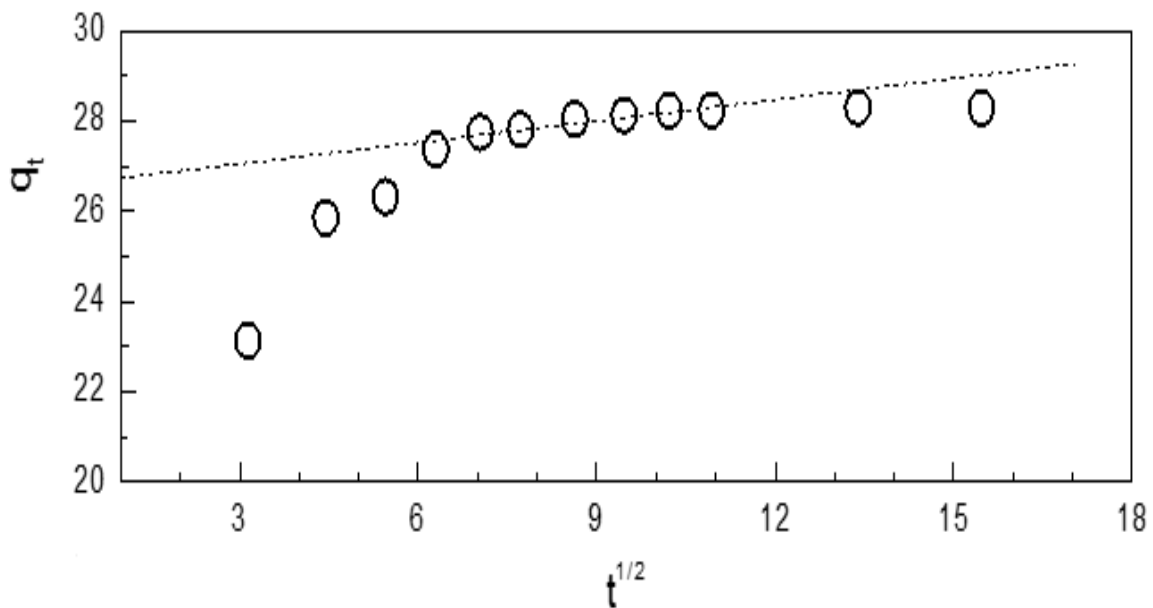


Fig. III.21 : Ajustement de l'adsorption du VBB par la sciure de bois au modèle de diffusion intra-particulaire.

A partir de la Figure III.21 qui donne le tracé de la quantité du VBB adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de $t^{1/2}$, il est aisé de voir que les points expérimentaux sont organisés en deux droites, la première, pendant les premières minutes, représente la diffusion dans les macropores et la seconde, tout au long du processus, représente la diffusion dans des micropores (ALLEN S *et al.*, 1989). L'écart des droites par rapport à l'origine peut être dû à la différence

de vitesse de transfert de masse aux stades initial et final de l'adsorption. En outre, une telle déviation de la ligne droite par rapport à l'origine indique que la diffusion des pores n'est pas la seule étape de contrôle du débit de transfert de masse. Les données d'adsorption pour la période initiale montrent une courbure, qui peut aussi être attribuée aux effets de diffusion dans la couche limite ou aux effets de transfert de masse externe (CRANK, 1965 ; MCKAY *et al.*, 1980). La seconde période qui apparaît après les 50 premières minutes d'agitation est attribuée au phénomène de diffusion intraparticulaire. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules de colorant dans les canaux des fibres cellulosiques de l'adsorbant, avant d'arriver à la surface où elles seront arrangées en couches le long des fibres (BELAID et KACHA, 2011).

Le Tableau III.5 regroupe les valeurs des paramètres obtenus par l'application des équations caractéristiques des modèles cinétiques étudiés :

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant sur la sciure de bois.

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1})	0,02802
	$Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	2,97721
	R^2	0,920007088
Pseudo-second ordre	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,01920
	$Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	28,53881
	R^2	0,99996
Diffusion intraparticulaire	K_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0,15830
	C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	26,58
	R^2	0,9746
Données expérimentales	$Q_{e(\text{exp})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	28,251

D'après les résultats du Tableau III.5 et des Figures III.19, III.20 et III.21, la valeur de coefficient de régression linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre est très proche de 1 par rapport aux autres modèles. Aussi, la valeur de la quantité adsorbée $Q_{e(\text{cal})}$ calculée

pour ce modèle est comparable à celle expérimentale $Q_{e(\text{exp})}$ du colorant traité. Ceci montre que le comportement cinétique de l'adsorption du VBB par le matériau adsorbant étudié est parfaitement décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Ce modèle suppose que l'étape limitant, l'adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide (MOHAN *et al.*, 2006 ; REGUPATHI *et al.*, 2016). La valeur de la constante cinétique K_2 montre que la rétention du VBB par la sciure de bois est assez rapide.

III.2.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par la sciure de bois

L'effet de la température a été étudié entre 15°C et 45°C avec un volume de 100 mL d'une solution de colorant de 20 mg·L⁻¹ et une masse de 0,07 g de sciure de bois. Après traitement, les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe représentée sur la Figure III.22 donnant la variation de la quantité de colorant retenu par un gramme de sciure de bois en fonction de la température.

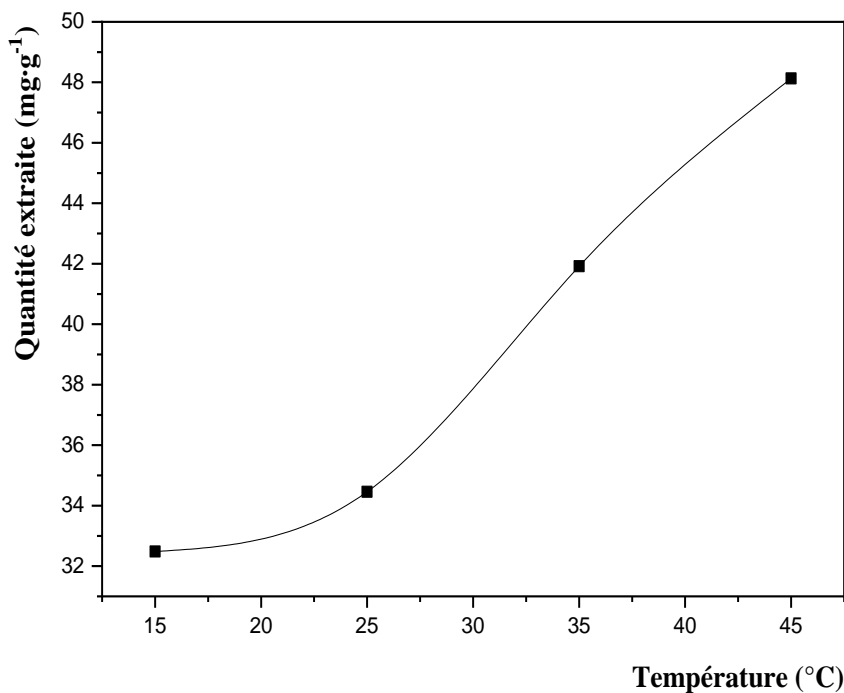


Fig. III.22: Effet de la température sur l'adsorption du Victoria bleu basique par la sciure de bois.

[$C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=0.07\text{g}$, $V=100\text{mL}$, $t=40\text{min}$, $v=600 \text{ rpm}$, Φ_1 , $\text{pH}=6$]

Ces résultats ont montré que la capacité de la sciure de bois pour l'adsorption du VBB augmente de 32,48 mg·g⁻¹ jusqu'à 48,13 mg·g⁻¹ en augmentant la température de la solution de 15 °C à 45 °C, indiquant ainsi que le processus d'élimination du VBB par la sciure de bois est de nature endothermique ($\Delta H > 0$).

Avec l'augmentation de la température, la mobilité des molécules du colorant augmente et celles-ci peuvent atteindre facilement la surface du solide adsorbant. En plus, les sites actifs de l'adsorbant seront activés avec l'augmentation de la température, ce qui améliore leur interaction avec les ions adsorbés, et par conséquent, la quantité du colorant éliminé augmente. Il peut aussi être indiqué qu'une température élevée peut également produire un effet de gonflement à l'intérieur de la structure interne du solide qui permet de plus la diffusion des molécules de colorant dans les canaux de l'adsorbant (DIM, 2013 ; SRIVASTAVA et UPAINWAR, 2011).

Les paramètres thermodynamiques, à savoir l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) du processus d'adsorption sont également déterminés en utilisant l'Equation III.11 (ANSARI et SEYGHALI, 2013 ; REGER *et al.*, 2009 ; SRIVASTAVA et RUPAINWAR, 2011).

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{(III.11)}$$

Où ($K_d = \frac{Q_e}{C_e}$) en (L·g⁻¹) est la constante de distribution ou bien c'est le rapport entre la quantité d'adsorbant retenue par 1g de solide par la concentration de l'adsorbant à l'équilibre (ANSARI et SEYGHALI, 2013 ; KHAN *et al.*, 2004 ; MIRSAL, 2008 ; RATHORE et NOLLET, 2012 ; SRIVASTAVA et RUPAINWAR, 2011) ;

R (J·mol⁻¹·K⁻¹) est la constante des gaz parfaits ;

T (K) est la température absolue.

La variation d'énergie libre standard (ΔG°) pour différentes températures (25, 30, 35 et 45°C) a été calculée en utilisant l'Equation III.12 (KHAN *et al.*, 2004 ; REGER *et al.*, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{(III.12)}$$

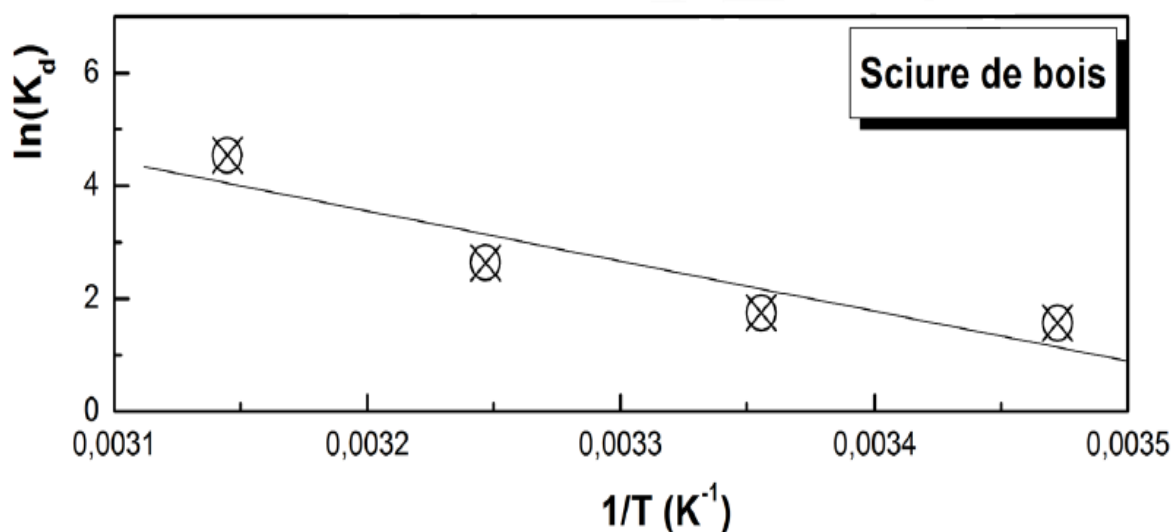


Fig. III.23 : Tracé de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB par la sciure de bois.

Les valeurs obtenues des paramètres thermodynamiques calculés, sont présentées sur le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur la sciure de bois.

T(K)	$\text{Ln}K_d$	ΔG° (Kj·mole ⁻¹)	ΔH° (Kj·mole ⁻¹)	ΔS° (j·mole ⁻¹)	R ²
288	1,56776	- 3,75	73,717	265,44	0,8453
298	1,75104	- 4,34			
308	2,63703	- 6,75			
318	4,53944	- 12,00			

L'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), considérées comme constantes dans cet intervalle de température, ont été estimées à 73,717 Kj·mole⁻¹ et 265,44 j·mole⁻¹, respectivement. La valeur positive et supérieure à 50 Kj·mol⁻¹ de ΔH° confirme la nature endothermique du processus, et qu'il s'agit bien d'un mécanisme de chimisorption entre les molécules de colorant et les sites actifs de l'adsorbant. La valeur positive de ΔS° confirme la mobilité des molécules du colorant qui atteignent facilement la surface de la sciure de bois.

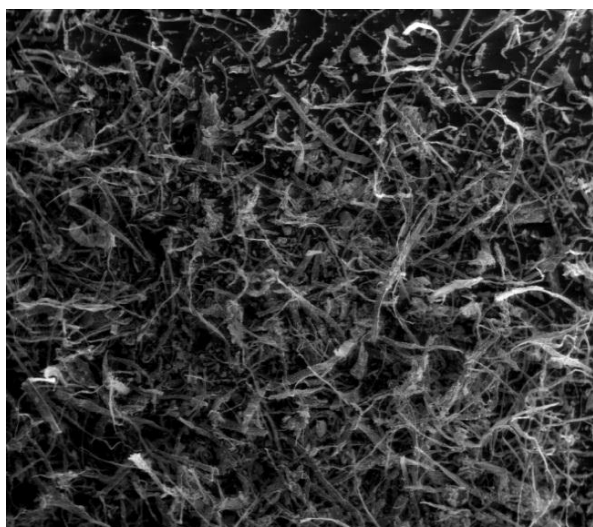
En revanche, tandis que les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs standard, indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption du VBB par le solide étudié.

III.3. LE CARTON USAGE

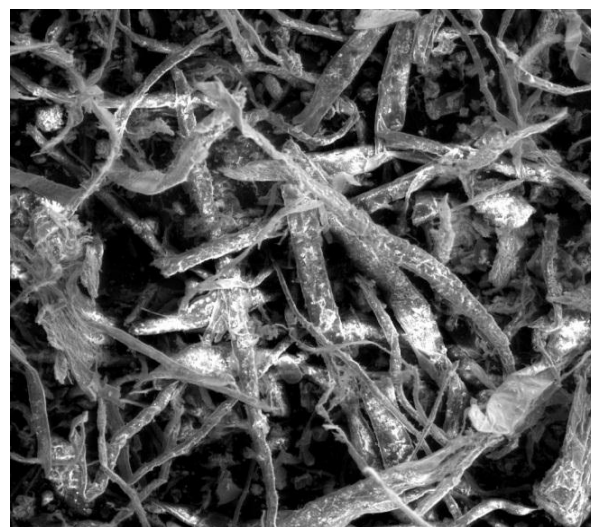
III.3.1. Caractérisation de l'adsorbant

III.3.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

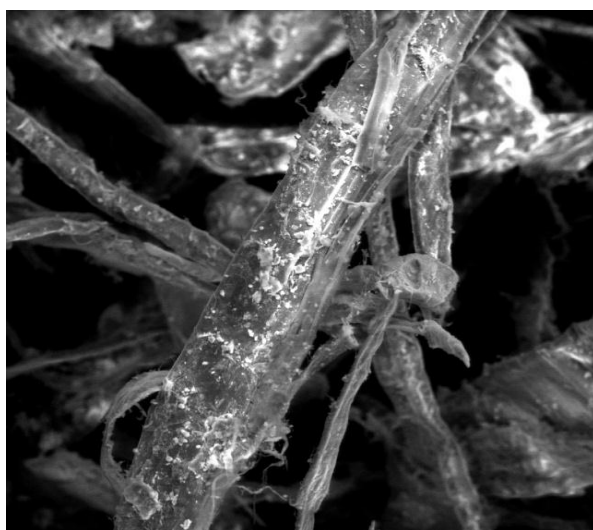
Afin d'explorer les propriétés du carton usagé à l'échelle nanométrique et d'étudier sa structure et sa composition, une caractérisation microstructurale du matériau a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 250 à filament de tungstène couplé à un système analytique complet de microanalyse EDS de marque EDAX AMTEK et de type Octane Pro. Les images MEB obtenues correspondantes aux différents grossissements choisis sont représentées dans la Figure III.24 :



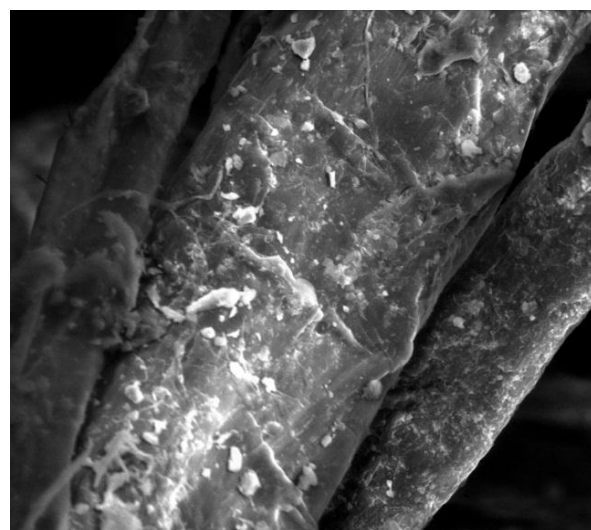
Grossissement : x 100



Grossissement : x 400



Grossissement : x 1200



Grossissement : x 5000

Fig. III.24 : Observation du carton usagé au microscope électronique à balayage (M.E.B).

L'examen microscopique du CU à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) montre une structure filamentaire due à la présence de fibres cellulosiques constituées de longues chaînes moléculaires de D-glucose. Ces fibres sont aussi bien courtes que longues et plus ou moins larges ou épaisses. Elles sont rangées de manière aléatoire, laissant apparaître des cavités et des canaux (Fig. III.24).

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 20 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

La résolution spatiale de l'analyse de même que la profondeur analysée sont de l'ordre du 10 μm . Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.25 :

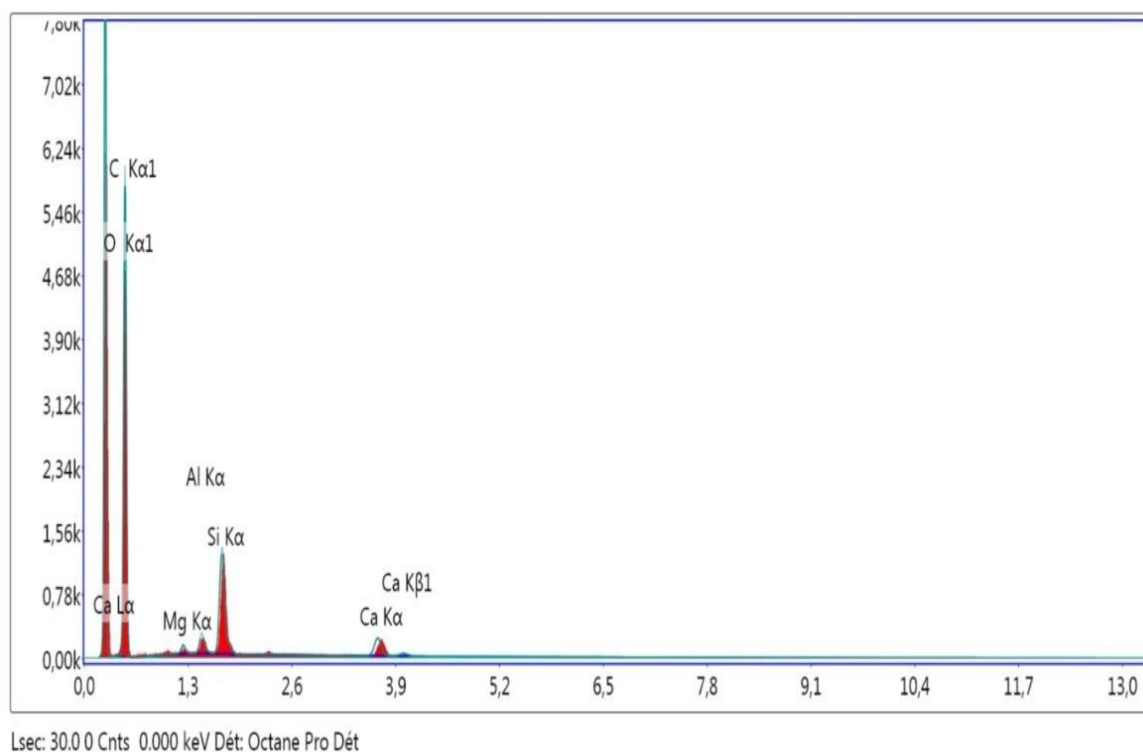


Fig. III.25 : L'EDS global du carton usagé.

Le spectre EDS (Fig. III.25) indique que le matériau est composé essentiellement de carbone (51,03 %) et d'oxygène (44,87 %).

III.3.1.2. Spectroscopie infrarouge du carton usagé

Le carton usagé a été analysé, sans préparation préalable, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'aide d'un spectromètre (α ALPHA-T) FTIR de marque BRUKER (Allemagne), de résolution 2 cm^{-1} , piloté par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste. Il permet d'étudier l'échantillon sans l'impact d'une quelconque modification, éventuellement induite par la confection d'une pastille dans le KBr (spectroscopie infrarouge traditionnelle). 32 scans ont été nécessaires et suffisants pour l'acquisition d'un spectre final entre 400 et 4000 cm^{-1} , représenté sur la Figure III.26 :

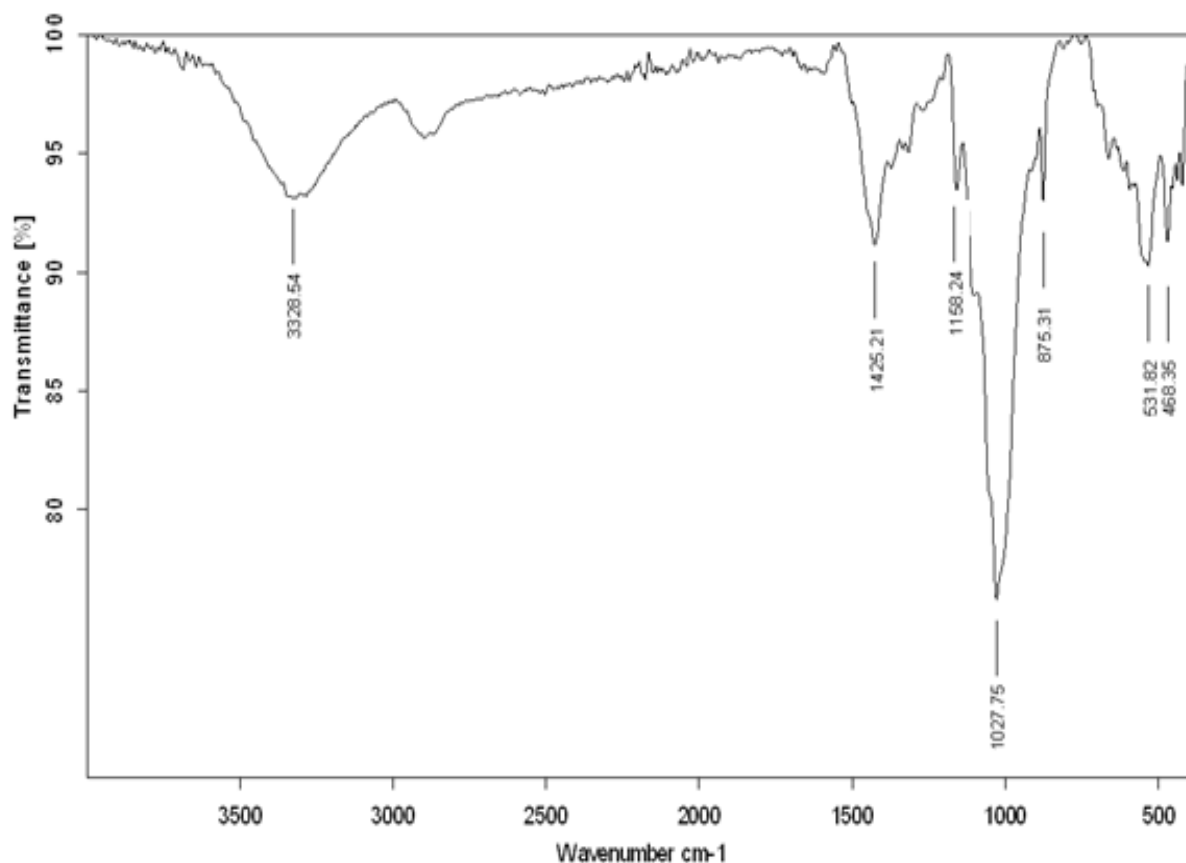


Fig. III.26 : Spectre infra rouge du carton usagé.

Le spectre IRTF du carton usagé enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} , présente les caractéristiques de la cellulose, dont la bande large qui apparaît entre 3320 -3330 cm^{-1} liée à la vibration d'élongation de la liaison O–H. Celles observées à 872 et 659 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation par cisaillement de la liaison C–H dans le cycle aromatique. La bande de déformation des molécules d'eau peut être attribuée à celle observée aux environs de 1580 cm^{-1} . À 1425 cm^{-1} , on distingue la bande de la liaison C–C (aromatique). Les bandes caractéristiques liées à la vibration d'étirement O–C–C, apparaissent à 1158 et 1160 cm^{-1} .

III.3.1.3. Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX)

Afin de déterminer la nature des phases présentes dans le carton usagé étudié, un puissant diffractomètre de marque BRUKER utilisant la radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre (Cu K_{α} -radiation ; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), géré par le logiciel EVA, a été utilisé.

Le diffractogramme du CU obtenu est représenté sur la Figure III.27.

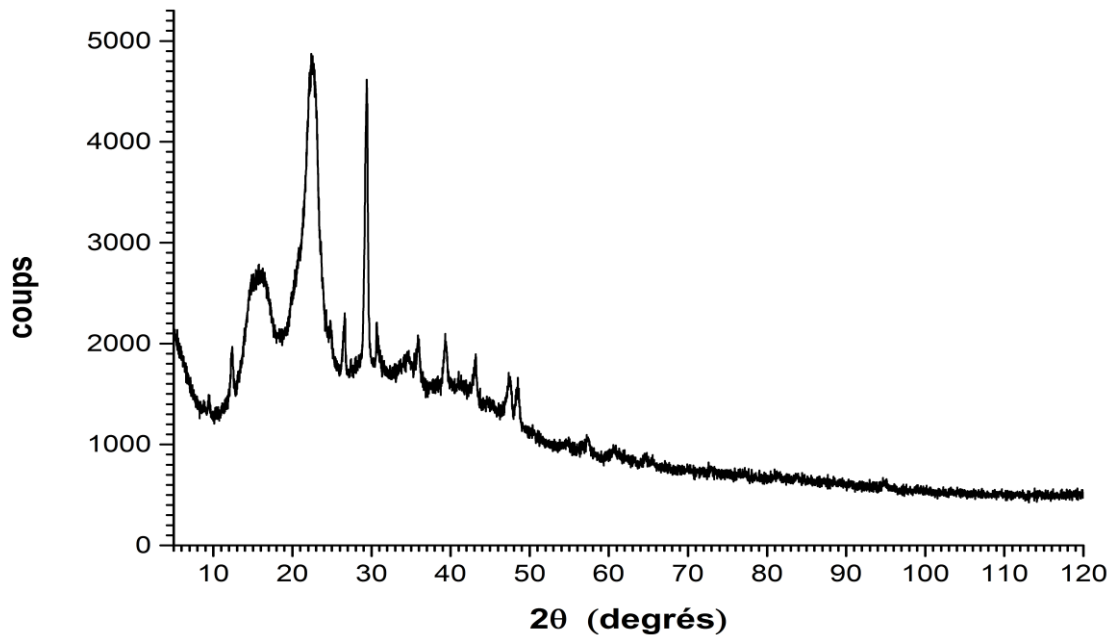


Fig. III.27 : Diffractogramme DRX du carton usagé.

L'analyse du carton usagé par les rayons X montre que le matériau est constitué de 57,1 % d'un état amorphe et de 42,9 % d'un état cristallin. Cette faible cristallinité ne permet pas au matériau de développer une grande surface spécifique, vu que la porosité n'est pas très développée. Le diffractogramme DRX de l'échantillon (Figure III.27) présente plusieurs pics caractéristiques de cellulose, de calcite et de cellulose ammoniacale, dont les teneurs sont respectivement égales à 50%, 36,5% et 13,4%.

III.3.1.4. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) du carton usagé

Le point de charge nulle, est le pH pour lequel la charge globale portée par une surface d'un solide dans une solution aqueuse est nulle. Il peut être représentatif d'une absence totale de charge, ou une parfaite compensation des charges positives et négatives liées à la présence de protons et d'hydroxydes de l'eau, adsorbés sur la surface des fibres du carton.

Ce point permet aussi d'obtenir des informations sur les caractéristiques physico-chimiques de la surface de la fibre et de déterminer la charge générée par les sites de surface dans des zones de pH bien déterminées. Il peut être déterminé par un suivi de l'évolution du pH final d'une série de solutions de NaCl 0,01 M dont le pH initial est ajusté à différentes valeurs après

addition des masses identiques de 0,15g du carton usagé. Les suspensions ainsi préparées sont laissées sous agitation continue pendant 48 heures.

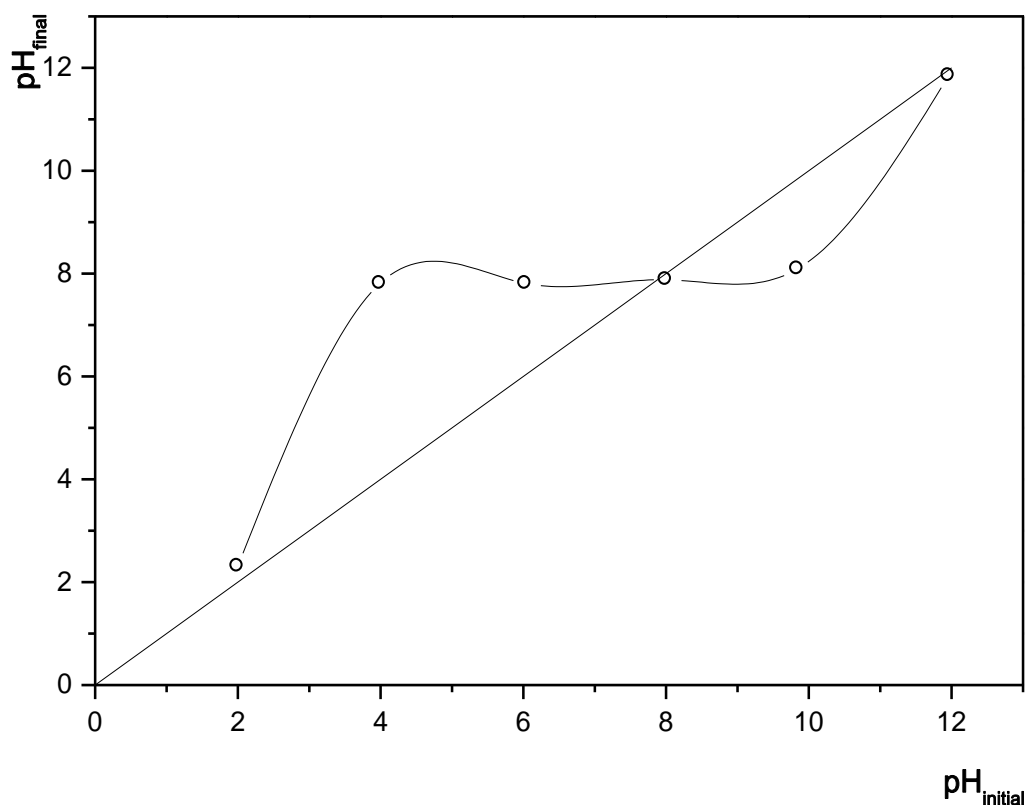


Fig. III.28 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour le CU.

Le pH_{PZC} se situant théoriquement à l'intersection de la courbe obtenue par la variation du pH_{final} des solutions de NaCl 0,01 M en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ avec la bissectrice $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. Selon le graphique de la Figure III.28, le point de charge nulle (pH_{PZC}) est obtenu à $\text{pH} = 7,93$. Ainsi la charge de la surface du carton usagé sera négative pour des pH supérieurs à 7,93 et positive pour des pH inférieurs à 7,93.

III.3.1.5. Surface spécifique du carton usagé

La mesure de la surface spécifique de l'adsorbant a été effectuée par un appareil Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosimetry Analyser, Etats-Unis) basé sur l'application du modèle BET à une isotherme de type II. Cet appareil donne aussi le volume total des pores ainsi que la taille moyenne des particules.

Le principe de la méthode consiste en la mise en contact, dans une enceinte en verre, d'une quantité connue d'azote avec une masse constante d'adsorbant dégazée au préalable sous vide partiel durant 6 heures à 80 °C. Ce traitement a été envisagé en vue de débarrasser le carton de toute trace d'air, d'humidité et d'autres gaz fixés sur sa surface. Une partie du gaz d'azote s'adsorbe sur la surface du solide. La différence entre les quantités d'azote en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide.

La surface spécifique du carton usagé, déterminée à la pression relative $p/p^{\circ} = 0,296026227$, a été trouvée égale à $1,0192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume total des pores dont le diamètre est inférieur à 187,21 nm, déterminé à la pression relative $p/p = 0,989661564$, est égal à $0,003640 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et la largeur moyenne des pores est de 14,28481 nm. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 5,886 μm .

III.3.1.6. Conductivité et pH de la suspension du carton usagé

Les mesures de pH et de la conductivité du carton usagé sont effectuées sur une suspension de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de carton (broyé à $< 200 \mu\text{m}$) dans de l'eau distillée mise sous agitation pendant 30 min. La suspension est ensuite laissée décanter et le surnageant est analysé. Les résultats montrent que la suspension présente une conductivité de l'ordre $189,3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, et un pH du surnageant basique égal à 8,42.

III.3.2. Adsorption du colorant sur le carton usagé

III.3.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur le CU

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du Victoria Bleu B par le carton usagé, plusieurs essais ont été réalisés, tout en ajustant le pH initial des solutions à des valeurs comprises entre 3 et 7. Il n'était pas possible d'étendre cette échelle aux valeurs de pH supérieures pour garder la même forme du colorant pendant les manipulations.

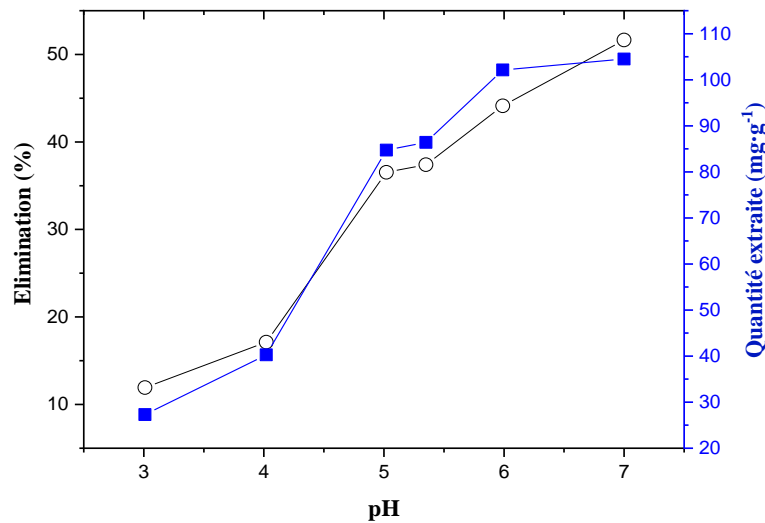


Fig. III.29 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.

$[C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.025\text{g}, V=100\text{mL}, t=1 \text{ heure}, v=600 \text{ rpm}, T=25^\circ\text{C}]$

La Figure III.29 reporte les variations des quantités extraites du colorant, Q_e (exprimée en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et du pourcentage de décoloration des solutions, par 0,025 g de carton usagé, en fonction du pH initial des solutions. Elle indique que le pH initial du milieu affecte sensiblement le processus d'adsorption. Dans l'intervalle de pH initial situé entre 3 et 7, on observe qu'il y a une forte amélioration du processus d'adsorption lorsque le pH augmente, avec une meilleure efficacité d'adsorption au pH situé entre 6 et 7. Le pH du milieu, pour lequel la charge portée par la surface du matériau est nulle (pH_{PZC}), a été trouvé égal à 7,93, ce qui explique que le taux de rétention du colorant augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre le maximum de 96 % d'élimination à $\text{pH} = 7$. Pour un pH initial égal à 6, la quantité extraite du VBB pour un dosage de 0,025 g de carton usagé est de l'ordre de $76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Pour les valeurs de pH acide, et comme le VBB est chargé positivement en solution aqueuse, les fractions extraites sont négligeables sur les sites d'échange, puisque la charge de l'adsorbant est aussi positive, ce qui explique la faible rétention dans ce domaine.

III.3.2.2. Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du VBB sur le CU

Le dosage de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant la réaction d'adsorption. Celui-ci assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution. Néanmoins, ce dosage doit être

bien étudié : un nombre de sites insuffisant crée une saturation non efficace, due à l'encombrement des espèces à adsorber autour des sites ; par contre, un nombre de sites en excès favorise des interactions entre les sites occupés par les espèces adsorbées et ceux libres. Le dosage du carton usagé a été étudié entre 0,005 et 0,090 g, et pour chaque point dans la courbe représentée sur la Figure III.30, une masse connue dans cet intervalle d'adsorbant a été ajoutée à 100 mL de solution de colorant à concentration constante ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dans un bécher agité vigoureusement par un agitateur magnétique à 600 rpm, à une température constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Après un temps de contact entre le colorant et l'adsorbant, fixé à une heure, le surnageant a été séparé de l'adsorbant par centrifugation à 3000 rpm pendant 20 minutes et sa concentration en colorant a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre de type Fischer bioblockscientific 1100, à $\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ nm}$, préalablement étalonné. La Figure III.30 donne les variations du pourcentage de colorant retenu et de la quantité de VBB adsorbée à l'équilibre, en fonction de la masse du carton usagé ajoutée.

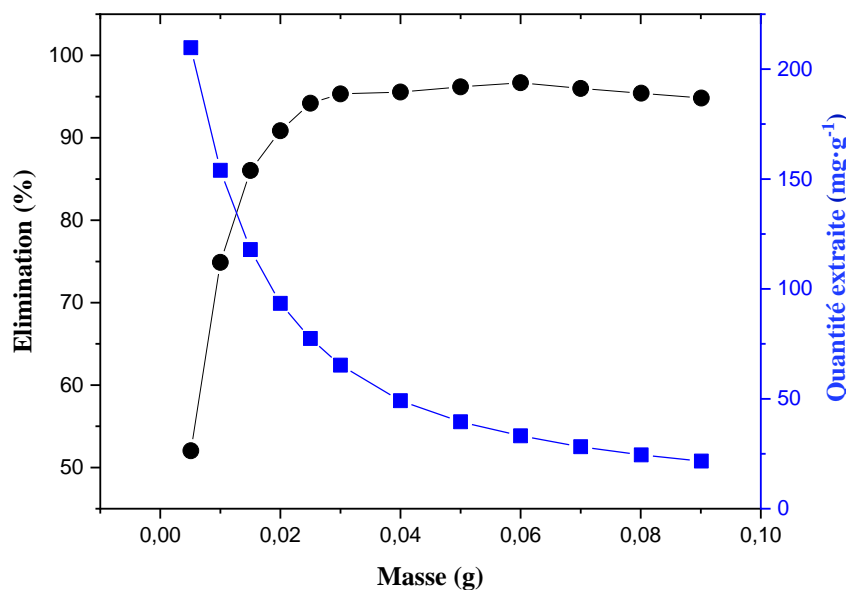


Fig. III.30 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.

$[C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, V=100\text{mL}, t=1 \text{ heure}, v=600 \text{ rpm}, \text{pH}=5.52, T=25^\circ\text{C}]$

Il ressort clairement d'après cette figure que l'élimination du VBB a fortement augmenté avec une augmentation des masses adsorbant ajoutées, situées entre 0,005 g et 0,03 g, ensuite un

ralentissement de la fixation est observé au fur et à mesure que les masses des adsorbants deviennent conséquentes en solution. L'augmentation de la masse de carton usagé augmente la surface de contact de l'adsorbant, ce qui signifie qu'il sera plus probable que les molécules de colorant soient adsorbées sur des sites d'adsorption, ce qui augmente l'efficacité de l'adsorption. Cependant, l'enlèvement augmente jusqu'à une certaine limite et reste ensuite constant, aucun changement significatif dans l'efficacité d'élimination n'a été observé au-delà d'une dose d'adsorbant de 0,025g /100 mL, cette limite est liée à l'effet de l'adsorbat sur l'adsorption et à l'épuisement de ce dernier en solution. Les quantités extraites qui sont relatives à la quantité de l'adsorbant mise en œuvre, sont inversement proportionnelles aux dosages utilisés.

III.3.2.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du VBB sur le carton usagé

Pour étudier la cinétique d'adsorption, des masses de 0,025 g du carton usagé ont été ajoutées à des solutions de colorant ($V=100$ ml, $C_0 = 20$ mg·L⁻¹, pH = 6 et T = 25 ° C). La variation des concentrations des solutions de colorant a été contrôlée aux intervalles de temps donnés. Les mélanges agités à des intervalles de temps appropriés, ont été centrifugés pour éliminer les particules d'adsorbant ; leurs concentrations en colorant ont été déterminées par spectrophotométrie à $\lambda_{\max} = 617$ nm.

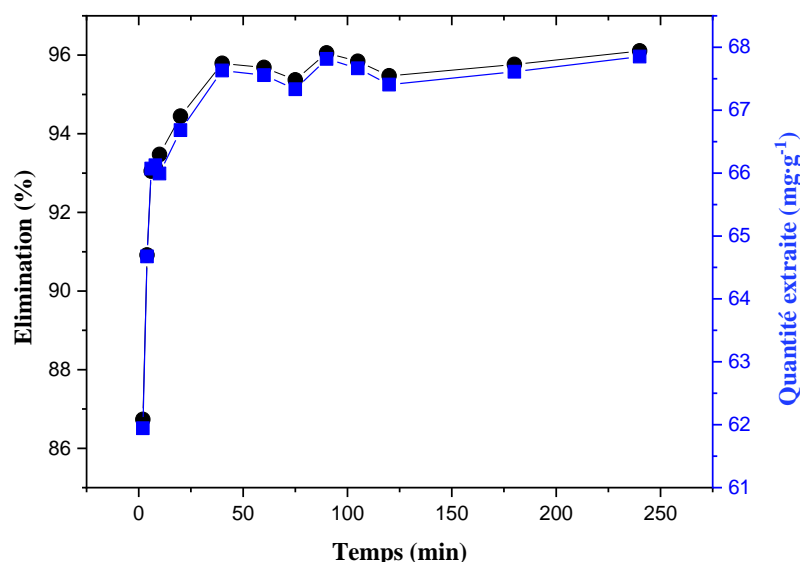


Fig. III.31 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le carton usagé.

[$C=20$ mg·L⁻¹, $m=0.025$ g, $V=100$ mL, $v=600$ rpm, $pH=6$, $T=25^{\circ}C$]

La Figure III.31 reproduit les courbes expérimentales relatives aux variations de Q_t et de pourcentage d'élimination en fonction du temps de contact. Ces courbes sont d'une évolution analogue et montrent que les quantités fixées aux temps t (Q_t) ainsi que les taux d'élimination de colorant augmentent rapidement dans les deux premières minutes où le taux d'adsorption atteint plus de 86%. Cela est principalement attribué à l'attraction électrostatique entre le colorant et la surface de l'adsorbant au fur et à mesure que sa charge électrique tend vers le signe négatif, d'une part et d'autre part par la présence de sites d'adsorption libres pendant les premières minutes du temps de contact. Avec le temps, les sites vacants restants deviennent difficiles à occuper par les molécules de colorant à cause des interactions chimiques plus et des forces intermoléculaires qui ralentissent le mouvement des molécules. On observe qu'à partir de $t = 40$ minutes le mélange réactionnel se stabilise et l'adsorption tend vers l'équilibre, exprimé par l'évolution des courbes qui deviennent de plus en plus constantes. Les quantités extraites de colorant dans ce cas sont ($> 67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à 40 min). Pour la suite du travail nous allons considérer que l'équilibre d'adsorption est atteint à $t = 40$ min.

III.3.2.4. Isotherme d'adsorption du VBB sur le carton usagé

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre a été obtenue en mettant en contact des masses de 0,025 g d'adsorbant avec des solutions de 100 mL à différentes concentrations initiales en VBB (10 à $85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), pendant une durée d'agitation de 40 min, une température de 25°C et un pH de 6,0.

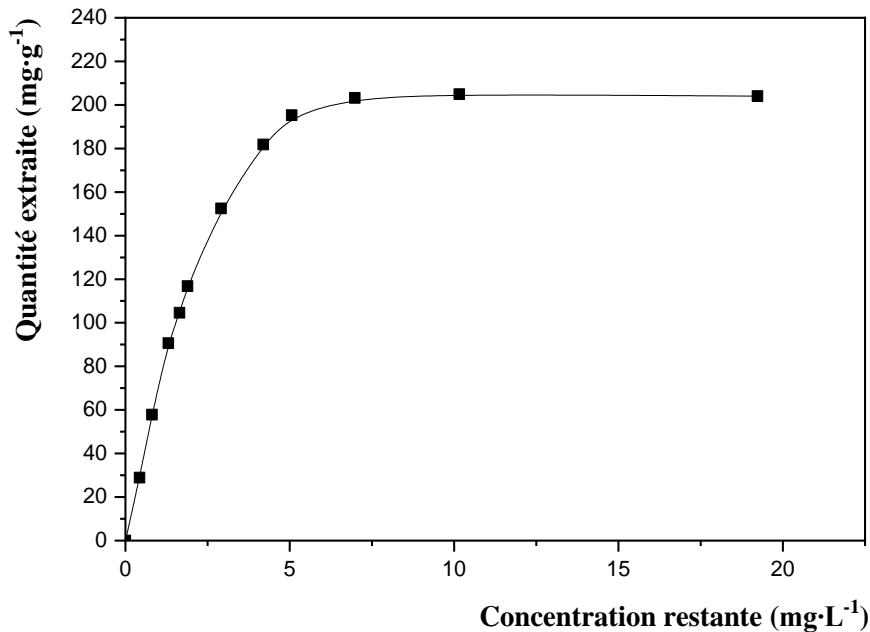


Fig. III.32 : Isotherme d'adsorption du VBB sur le carton usagé.

[$m=0.025\text{g}$, $V=100\text{mL}$, $v=600\text{rpm}$, $t=40\text{min}$, $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$]

Le tracé des valeurs expérimentales de l'isotherme d'adsorption (Figure III.32), montre une augmentation brusque de Q_e pour les premières valeurs croissantes de C_e entre 0 et $\sim 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ qui donne une première branche de courbe presque verticale. Dans un autre intervalle de C_e comprise entre 2 et $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, l'augmentation de Q_e est moins brusque mais reste conséquente, donnant naissance à une branche de courbe à profil de droite à pente élevée. L'augmentation de Q_e est ensuite nettement modérée pour atteindre un palier aux concentrations C_e supérieures. La valeur maximale de Q_e expérimentale (Q_{max}) caractéristique du palier d'équilibre est d'environ $204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. L'allure de l'isotherme obtenue pour l'adsorption de VBB sur le carton usagé a été trouvée largement répandue dans la littérature (ANNADURAI *et al.*, 2002 ; BA *et al.*, 2018 ; CHOUDHARY *et al.*, 2018 ; DAS *et al.*, 2006 ; DOGAN *et al.*, 2008 ; VIEIRA *et al.*, 2014 ; YANG *et al.*, 2016).

III.3.2.5. La modélisation des résultats expérimentaux

Pour modéliser l'isotherme d'adsorption, nous avons adopté quatre modèles très connus : celui de Langmuir, de Freundlich, d'Elovich et de Redlich-Peterson qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes Q_m , K_L , $1/n$, K_F , Q_e afin de choisir celui

qui peut le mieux exprimer les résultats obtenus expérimentalement et aussi bien décrire les caractéristiques d'équilibre d'adsorption du VBB sur le CU. La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur deux paramètres : le coefficient de régression R^2 le plus proche de l'unité et Q_e la plus proche de celle trouvée expérimentalement.

III.3.2.5.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat. La valeur de $(0 < 1/n < 1)$ indique que l'adsorption est favorable.

La droite montrée par la Figure III.33 et obtenue par le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, représente l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle de Freundlich et elle permet de déduire le $1/n$ (la pente de la droite) et K_F (l'ordonnée à l'origine).

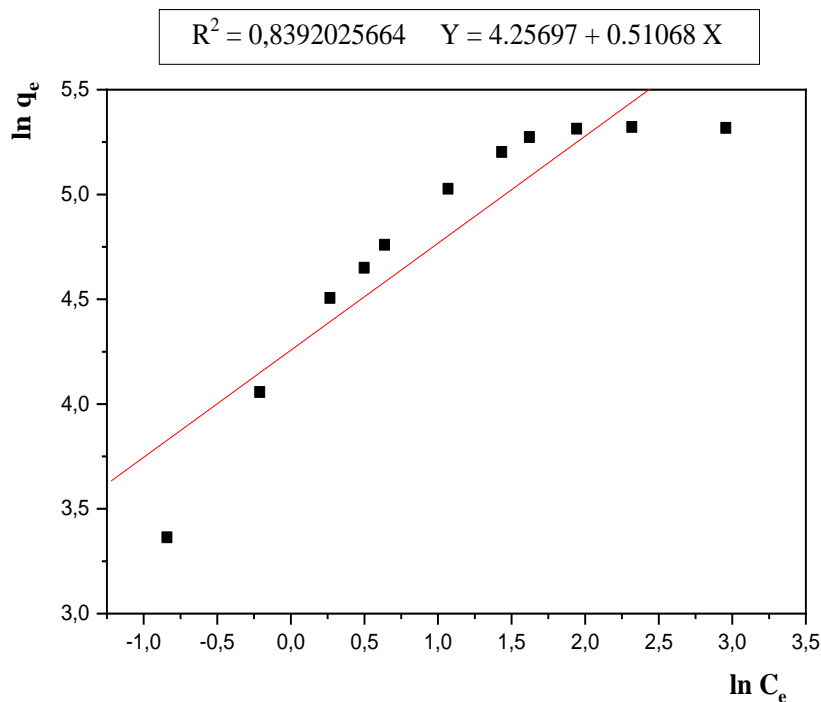


Fig. III.33 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente $1/n$ et d'intersection à l'origine de $\ln k_F$. Les résultats obtenus sont donnés sur le Tableau III.7 :

Tableau III.7 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur le carton usagé.

	Modèle de Freundlich		
Paramètres	R ²	n	K _F [mg·g ⁻¹ (L·mg ⁻¹) ^{1/n}]
	0,8392025664	1.9581	70.5957

III.3.2.5.2. Le modèle de Langmuir :

Le modèle d'adsorption de Langmuir (LANGMUIR, 1918) repose sur l'hypothèse l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules de soluté sur la surface adsorbante, sans interaction latérale entre les molécules adsorbées.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée avec succès pour expliquer l'adsorption des colorants basiques en solution aqueuse. La Figure III.34 représente l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle de Langmuir.

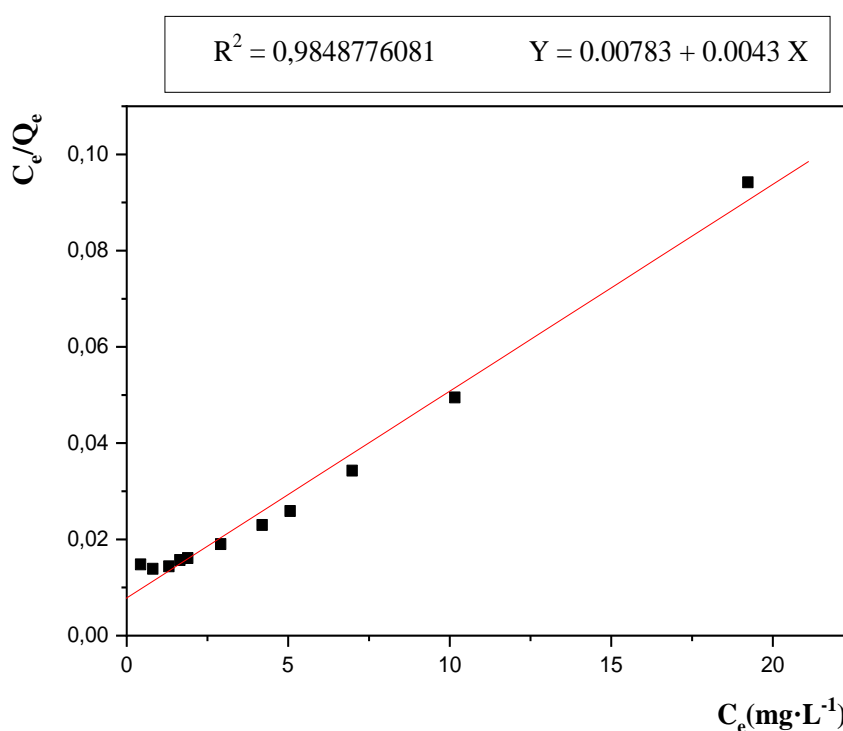


Fig. III.34 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Les principaux paramètres caractérisant le modèle de Langmuir figurent sur le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Paramètres	Modèle de Langmuir		
	R ²	K _L = b (L·mg ⁻¹)	Q _m (mg·g ⁻¹)
	0,9848776081	0.54916	232.5581

On remarque que l'isotherme d'adsorption du VBB par le carton usagé est bien décrit par le modèle de Langmuir, avec une régression linéaire d'une qualité statistique satisfaisante ($R^2 = 0,9848776081$). Alors que le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,8392025664$) ne peut décrire nos résultats expérimentaux. Aussi la valeur de Q_m calculée à travers ce modèle ($Q_{m(\text{théo})} = 232 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) n'est pas loin de celle trouvée expérimentalement ($Q_{m(\text{exp})} = 204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Pour indiquer si l'adsorption est favorable ou non suivant ce modèle, on utilise généralement le paramètre R_L , dit paramètre d'équilibre, exprimé par l'Équation III.5. La Figure III.35 représente la variation de R_L en fonction de C_0 pour le carton usagé.

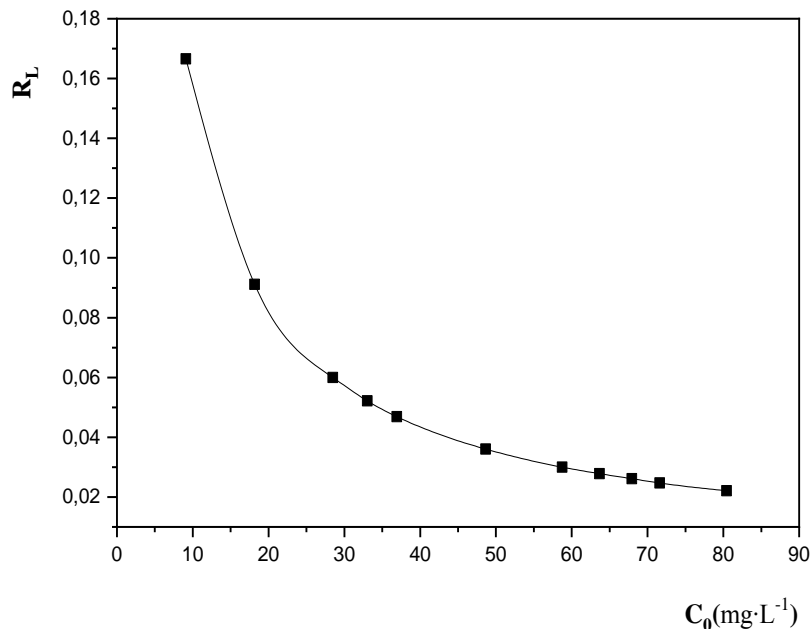


Fig. III.35 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour le carton usagé.

On remarque, d'après les résultats obtenus, que les valeurs calculées de R_L , pour toutes les concentrations initiales utilisées, ont été inférieures à 1 et indiquent une adsorption favorable du VBB sur le carton usagé.

III.3.2.5.3. Le modèle d'Elovich :

La relation d'Elovich exprime l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, tout en avançant que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui suppose une adsorption en multicouche.

Le trace de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction Q_e de la forme linéaire de l'isotherme d'Elovich donnée par l'Équation III.6 permet d'atteindre les valeurs de Q_m et K_E .

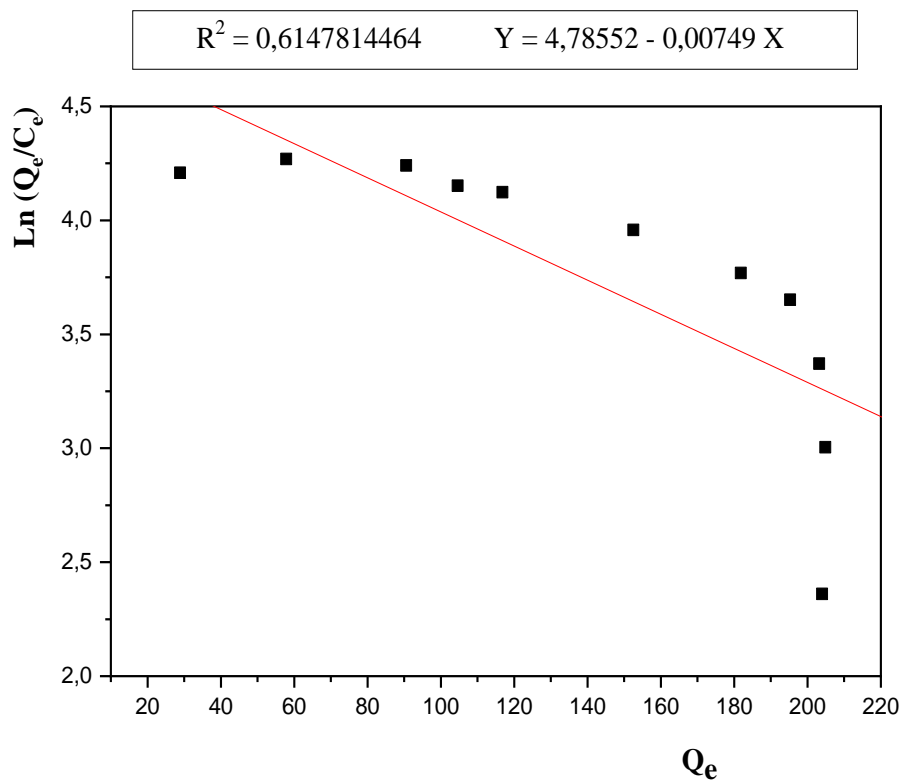


Fig. III.36 : Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Tableau III.9 : Paramètres d'isotherme d'elovich de l'adsorption du colorant sur le carton usagé.

Paramètres	Modèle d'Elovich		
	R ²	K _E (L·mg ⁻¹)	Q _m (mg·g ⁻¹)
	0,6147814464	0.8970	133.511

III.3.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson :

Il combine les paramètres des équations de Langmuir et ceux de Freundlich. Le mécanisme d'adsorption est hybride, il peut être appliqué à la fois au système homogène ou hétérogène et ne peut suivre une adsorption en monocouche idéale. Plusieurs auteurs (ALLEN *et al.*, 2005; BELAID, 2012 ; KUMAR, 2007) proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide.

La forme linéaire de l'équation de Redlich-Peterson donnée par l'Équation III.7 est représentée par la Figure III.37.

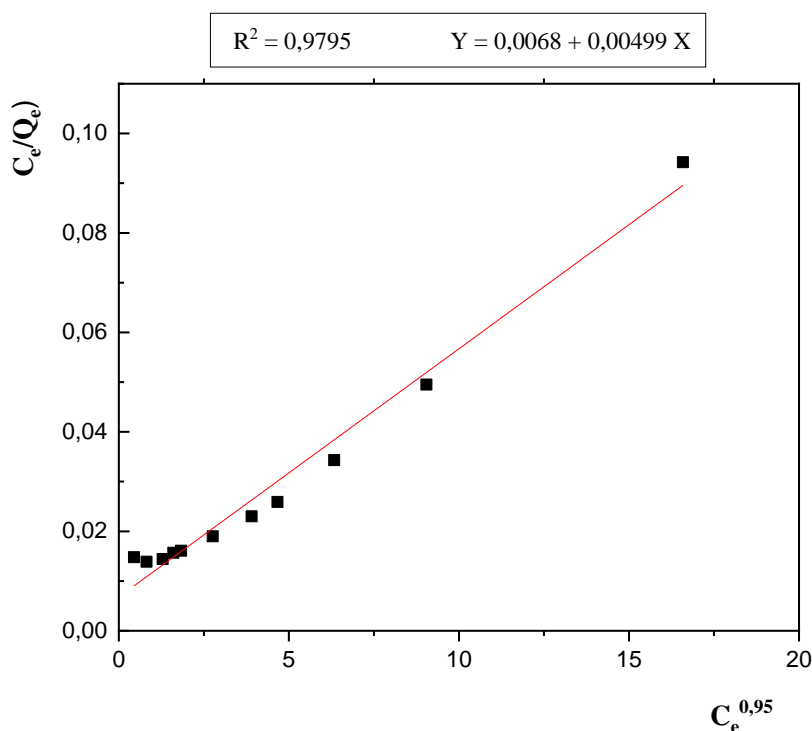


Fig. III.37 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Tableau III.10 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur le carton usagé.

Paramètres	Modèle de Redlich-Peterson			
	R ²	n	K _L (L·mg ⁻¹)	Q _m (mg·g ⁻¹)
	0,9795	0,95	0,71532	203,79

On remarque d'après les résultats obtenus par les formes linéaires des isothermes appliqués que les modèles de Langmuir (adsorption en monocouche), d'Elovich et Redlich-Peterson (adsorption en multicouches) possèdent des R² comparables (0,9848, 0,9860 et 0,9795, respectivement). D'autre part, les capacités d'adsorption ($Q^{\text{cal}}_{\text{max}} = 233 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $186 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ne sont pas loin de celle déterminée expérimentalement ($Q^{\text{exp}}_{\text{max}} = 204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). La Figure III.38 compare la forme d'isotherme trouvée expérimentalement avec les formes non linéaires des équations correspondantes aux quatre modèles appliqués.

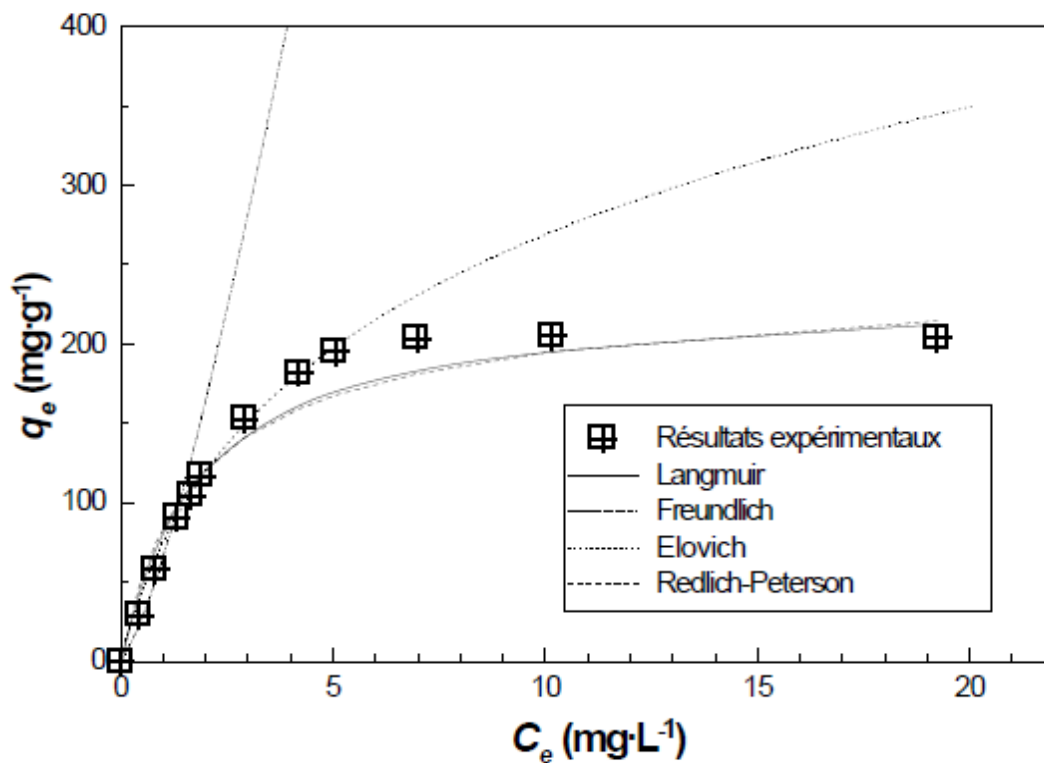


Fig. III.38 : Isothermes d'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le carton usagé (formes non linéaires).

Selon les courbes obtenues, et surtout pour les faibles concentrations, on observe que plus d'un modèle peut être valable pour exprimer le mode de rétention.

Les formes non linéaires des équations des trois modèles (Langmuir, Elovich et Redlich-Peterson) passent par la majorité des points expérimentaux, ce qui laisse supposer que l'adsorption n'est, peut-être, pas traduite par aucun de ces modèles. Toutes ces constatations nous conduisent à supposer que le mécanisme de la rétention sur le CU, matériau caractérisé par une surface spécifique modérée ($S = 1,0192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une cristallinité faible, suit une distribution particulière qui reste à élucider.

III.3.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur le CU

L'adsorption est le phénomène qui exprime le partage d'un soluté entre la solution où il est dissous et le solide sur lequel il se fixe. Ce phénomène a lieu aux interfaces solide-liquide et il est quantifié suivant le taux de transfert de masse de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant. Comme il n'est pas toujours facile de préciser la surface exacte de l'adsorbant intervenant dans ce déplacement (CHITOUR, 2004), il sera utile de rapporter certaines informations concernant le mécanisme de ce déplacement depuis la solution jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant. L'adsorption des colorants sur les bio-adsorbants a été avérée chimique dans beaucoup de cas (HO et MCKAY, 1998) ; cela implique que la réaction entre les groupements de surface de l'adsorbant et les ions du colorant basique en solution représente une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption. Néanmoins, pour atteindre la surface interne du matériau, les processus de diffusion externe (interparticulaire) ou interne (intraparticulaire) peuvent aussi être pris en considération dans la détermination de l'étape limitante (BELAID *et al.*, 2013).

Trois modèles cinétiques à deux paramètres sont appliqués. Les ajustements sont réalisés dans le but de désigner les expressions mathématiques, qui donnent la meilleure description des données expérimentales de cinétique de sorption du VBB sur le carton usagé.

III.3.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

La Figure III.39 présente l'ajustement des résultats expérimentaux de l'adsorption du VBB par le carton usagé au modèle cinétique du pseudo-premier ordre exprimé par l'Équation III.8.

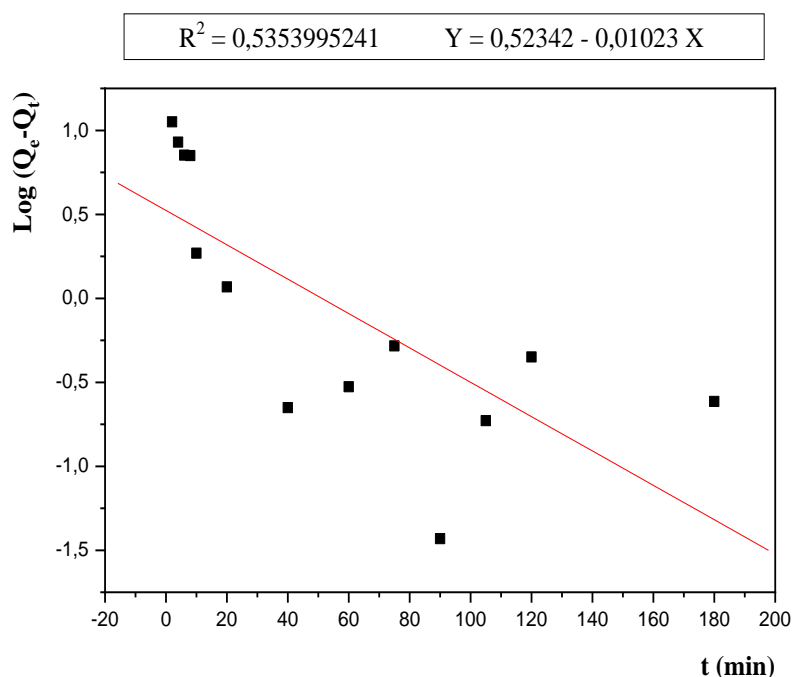


Fig. III.39 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VBB par le carton usagé.

Les constantes du pseudo-premier ordre sont extrapolées à partir de la courbe $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps. Au vu des valeurs calculées de k_1 , Q_e et R^2 (Tableau III.11), il s'avère que le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas bien la réaction d'adsorption du VBB par le carton usagé. Ce modèle, en faveur d'une diffusion inter-particulaire contrôlée (ALLEN *et al.*, 2005), est désavoué par la valeur expérimentale de la quantité de colorant adsorbée (Q_e calculée par l'application de ce modèle qui est égale à $3,34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ est très loin par rapport à la quantité fixée à l'équilibre enregistrée expérimentalement qui est de l'ordre de $67,85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

III.3.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre

En traçant la courbe t/Q_t en fonction de t , il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo second ordre. La Figure III.40 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement.

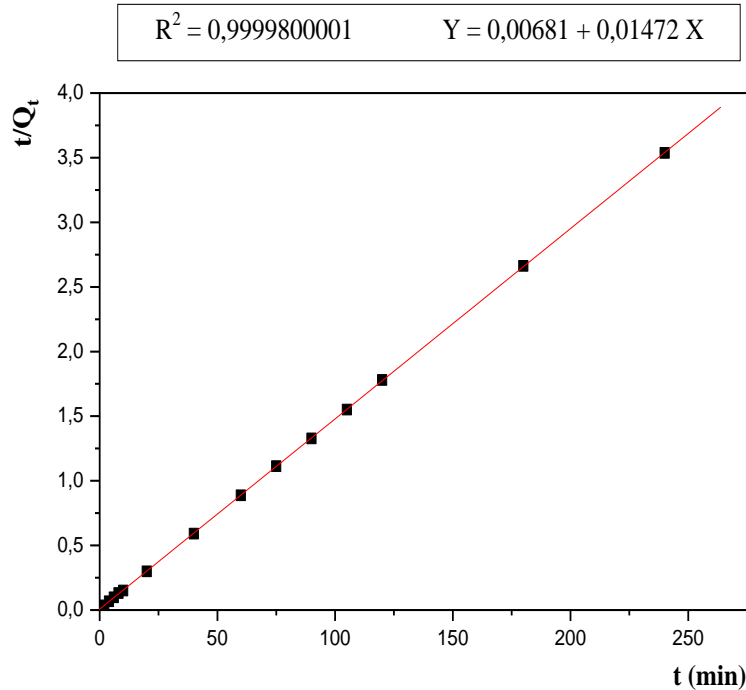


Fig. III.40 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l’adsorption du VBB par le carton usagé.

Au vu des valeurs des constantes regroupées dans le Tableau III.11, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d’adsorption du VBB par le carton usagé. La valeur de Q_e calculée pour la concentration de colorant utilisée ($67.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), reflète bien celle obtenue expérimentalement ($67,85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), avec un coefficient de régression ($R^2 = 0,99998$) très proches de l’unité. Cet ordre de réaction laisse prédire une chimisorption dont la diffusion intraparticulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle de ce processus (HO et MCKAY, 1999).

III.3.2.6.3. Diffusion intraparticulaire

La forme linéaire de l’équation de ce type de diffusion est donnée par l’Équation III.10. Le tracé de Q_t en fonction $t^{1/2}$ qui représente une droite dont la pente est égale à k_{id} et la coordonnée à l’origine égale à C qui peut, selon le cas, passer ou non par l’origine, permet d’atteindre les valeurs des constantes de ce modèle.

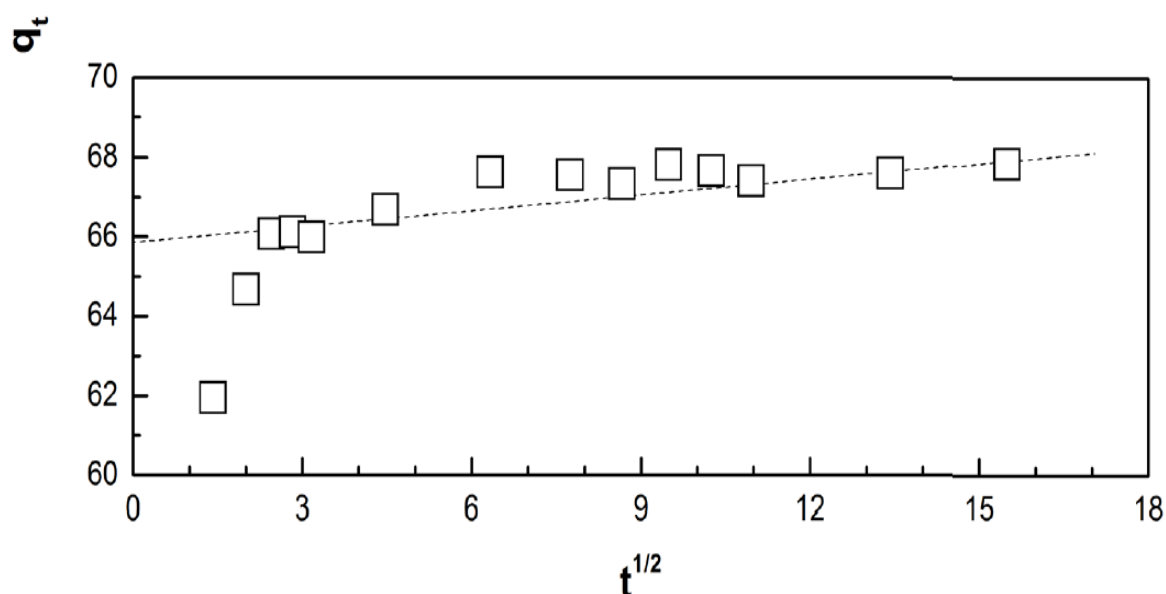


Fig. III.41 : Ajustement de l'adsorption du VBB par le carton usagé au modèle de diffusion intra-particulaire.

La Figure III.41 montre que la diffusion intraparticulaire, pas très représentative de la cinétique de l'adsorption dans les premières minutes du temps de contact, commence à avoir de l'importance au fur et à mesure que l'avancement de la réaction augmente. La réaction de surface est donc plus rapide dans les premières minutes du temps de contact, à cause de la disponibilité de sites libres sur la surface du carton. Le Tableau III.11 montre que les points expérimentaux peuvent être ajustés à ce modèle sur une large plage du temps de contact avec un bon coefficient de régression R^2 . Cela nous laisse dire que la diffusion intraparticulaire, négligeable au début de la réaction, devient une étape importante dans le contrôle de la cinétique du processus d'adsorption. KATARIA *et al.*, (2016) indiquent que si la droite ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$), la diffusion intraparticulaire devient la seule étape limitative du processus d'adsorption. Les paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant VBB sur le carton usagé pour les trois modèles sont reportés sur le Tableau III.11.

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant sur le carton usagé.

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1}) $Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) R^2	0,02355 3.33749 0,5353995241
Pseudo-second ordre	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) $Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) R^2	0,03181 67.93478 0,9999800001
Diffusion intraparticulaire	K_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) R^2	0,13299 65,86 0,9692
Données expérimentales	$Q_{e(\text{exp})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	67,85

III.3.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le carton usagé

Afin de compléter l'étude de l'adsorption du VBB sur le carton usagé, une étude thermodynamique a été réalisée, L'effet de la température a été étudié entre 15°C et 45°C pour une série de quatre solutions de polluant de volume de 100 mL et de concentration de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, on y ajoute les mêmes quantités de carton usagé. Après une agitation de 40 minutes, et centrifugation des surnageant, une lecture de l'absorbance correspondante à chaque solution a été procédée par un spectrophotomètre étalonné à 617 nm. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe représentée sur la Figure III.42 donnant la variation de la quantité de colorant retenu par un gramme de carton usagé en fonction de la température.

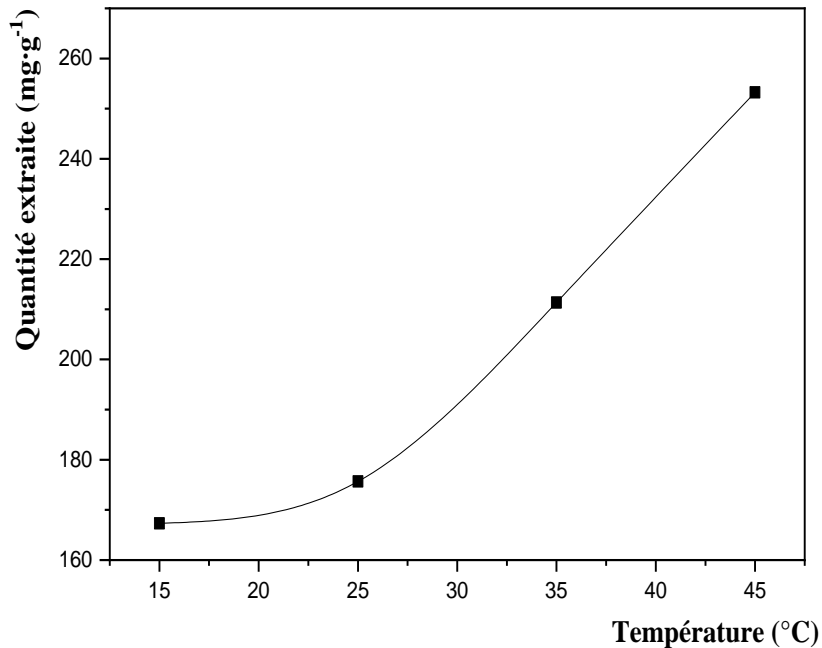


Fig. III.42 : Effet de la température sur l'adsorption du Victoria bleu basique par le carton usagé.

$[C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.025\text{g}, V=100\text{mL}, t=40\text{min}, v=600 \text{ rpm}, \text{pH}=6]$

La quantité de colorant extraite par un gramme de carton usagé a augmentée avec l'augmentation de la température de la solution de 15 à 45 °C. Cela indique que l'adsorption du VBB sur le CU est de nature endothermique. L'augmentation de l'élimination du colorant VBB avec l'augmentation de la température peut être due à une amélioration des forces d'interaction entre les molécules de colorant et les sites actifs de carton et également à la diffusion des molécules colorantes dans les pores après un gonflement de sa structure interne. La variation de la quantité extraite du colorant VBB par le carton usagé avec la température a été expliquée sur la base des paramètres thermodynamiques de l'adsorption tels que la variation d'enthalpie (ΔH°), la variation d'entropie (ΔS°) et la variation d'enthalpie libre (ΔG°) ; ils ont été estimés à l'aide des Équations III.11 et III.12 et les valeurs sont répertoriées dans le Tableau III.12.

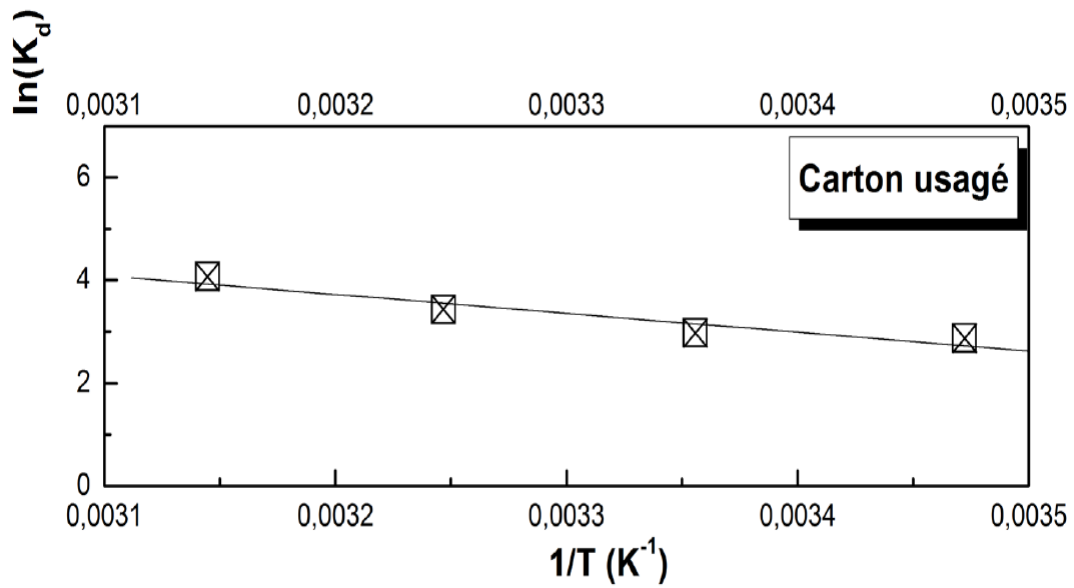


Fig. III.43 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB sur le carton usagé.

Le $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne une droite dont la pente est égale à $-\Delta H^\circ/R$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\Delta S^\circ/R$. À partir de la Figure III.43, nous pouvons, par extrapolation, calculer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption : l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°). Le Tableau III.12 présente les résultats obtenus.

Tableau III.12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur le carton usagé.

T	$\ln K_d$	ΔG° (Kj·mole ⁻¹)	ΔH° (Kj·mole ⁻¹)	ΔS° (j·mole ⁻¹)	R ²
288	2,87049	- 6,87	30,584	128,81	0,9014
298	2,97368	-7,37			
308	3,43073	-8,79			
318	4,06973	-10,76			

Les valeurs des trois paramètres indiquent que le processus d'adsorption du colorant, par le carton usagé, est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que de possibles interactions entre ions adsorbés et/ou les ions non adsorbés font augmenter l'entropie standard ($\Delta S^\circ > 0$). En plus, il est à supposer que la rétention des molécules du colorant ne se fait pas, peut-être, en simple monocouche, mais suivant une distribution particulière. SELLAOUI *et al.*, (2015)

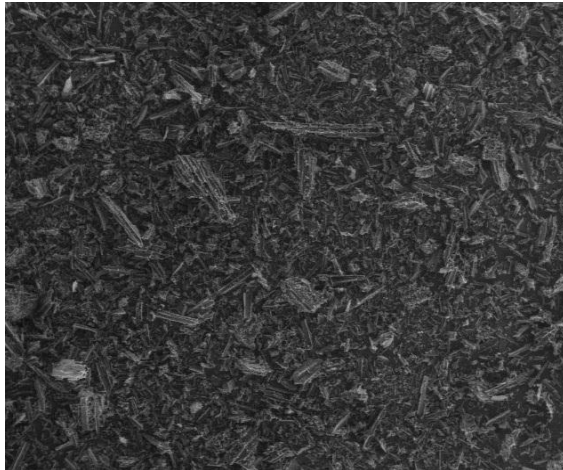
indiquent que l'agitation thermique influe sur le nombre de couches adsorbées, créant une augmentation du désordre autour des sites. Cela conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée en raison de l'adsorption endothermique qui n'est pas habituelle dans un phénomène classique d'adsorption. Par ailleurs, la valeur de ΔH° , calculée est inférieure à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, caractéristique d'un mécanisme de physisorption.

III.4. LE CHARBON ACTIF EN POUDRE

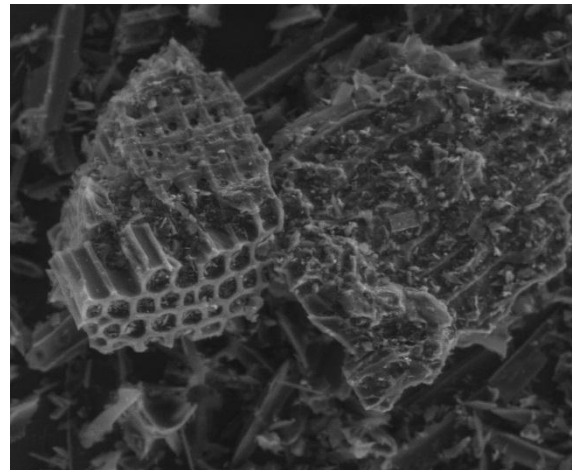
III.4.1. Caractérisation de l'adsorbant

III.4.1.1. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des Rayons X à Dispersion d'Énergie (MEB/EDS)

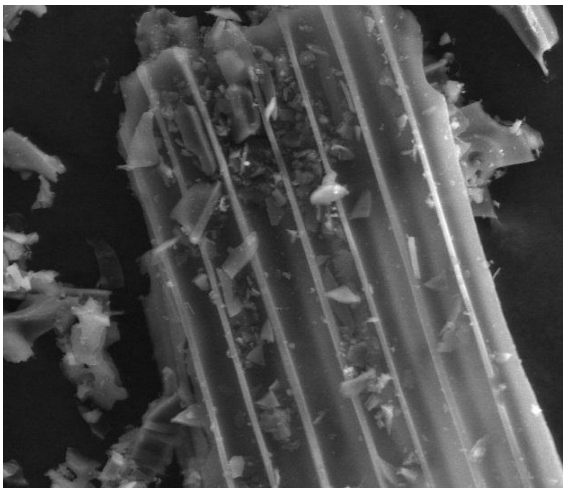
La Figure III.44 montre les micrographies MEB du charbon actif en poudre à des grossissements de 150, 800, 1600, et 2500 fois. Ces micrographies donnent des images claires de la porosité de l'adsorbant et montrent également des structures superficielles organisées de différentes tailles et une distribution bien développée de nombreux pores en forme de nid d'abeille clairement visibles à la surface, conduisant à une grande surface et à une structure poreuse du charbon actif. Ainsi, la présence de différentes tailles de pores dans le charbon actif (image agrandie à 2500x (a)) peut grandement influencer sur le processus d'adsorption. Les images agrandies à 1600x montrent la présence du vide sous forme de cavités longitudinales bien exposées à la surface. La section transversale de ces cavités présentée dans l'image MEB agrandie à 2500x montre la structure ordonnée du charbon, elle présente un ensemble de micro-tubes parallèles avec des pores de tailles entre 12 et 20 μm de diamètre. Les murs épaissis et lamellaires des tubes (image agrandie à 2500x (b)) sont marqués par des lignes des trous (image agrandie à 1600x (b)) qui rendent possible le mécanisme d'adsorption et permettent la migration des molécules de colorant entre les micro tubes.



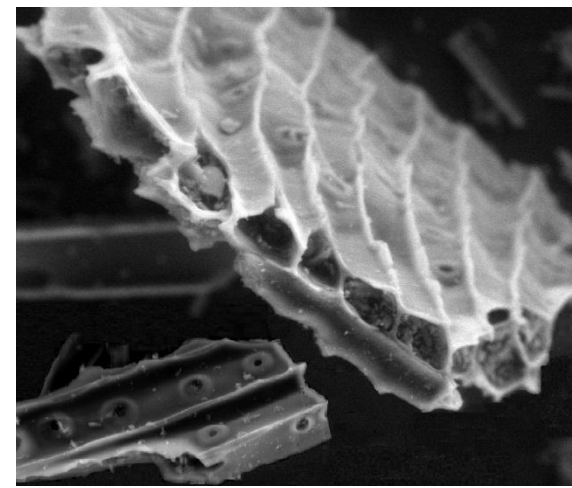
Grossissement : x 150



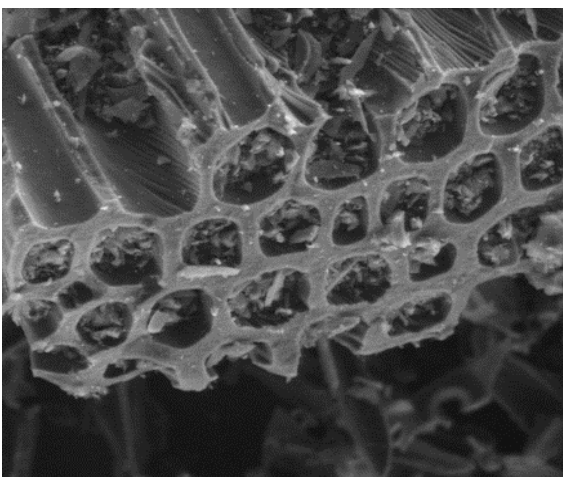
Grossissement : x 800



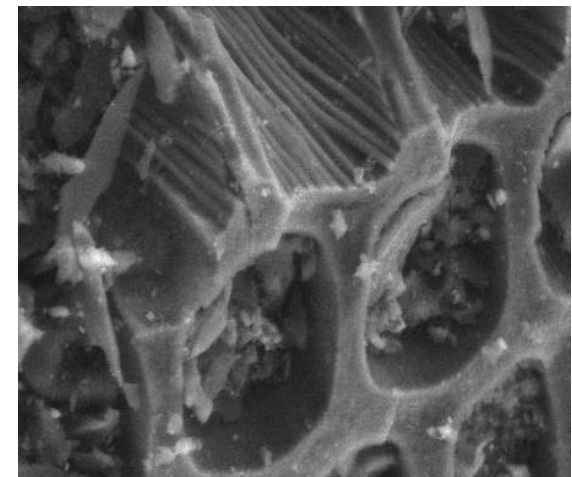
Grossissement : x 1600 (a)



Grossissement x 1600 (b)



Grossissement : x 2500 (a)



Grossissement : x 2500 (b)

Fig. III.44 : Observation du CAP au microscope électronique à balayage (M.E.B).

La détermination de la composition élémentaire des particules du charbon actif en poudre a été faite par l'analyse des énergies dispersées après un bombardement de l'échantillon fixé sur une bande adhésive de carbone à support en aluminium par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 15 keV. La Figure III.45 illustre le spectre EDS de la surface examinée.

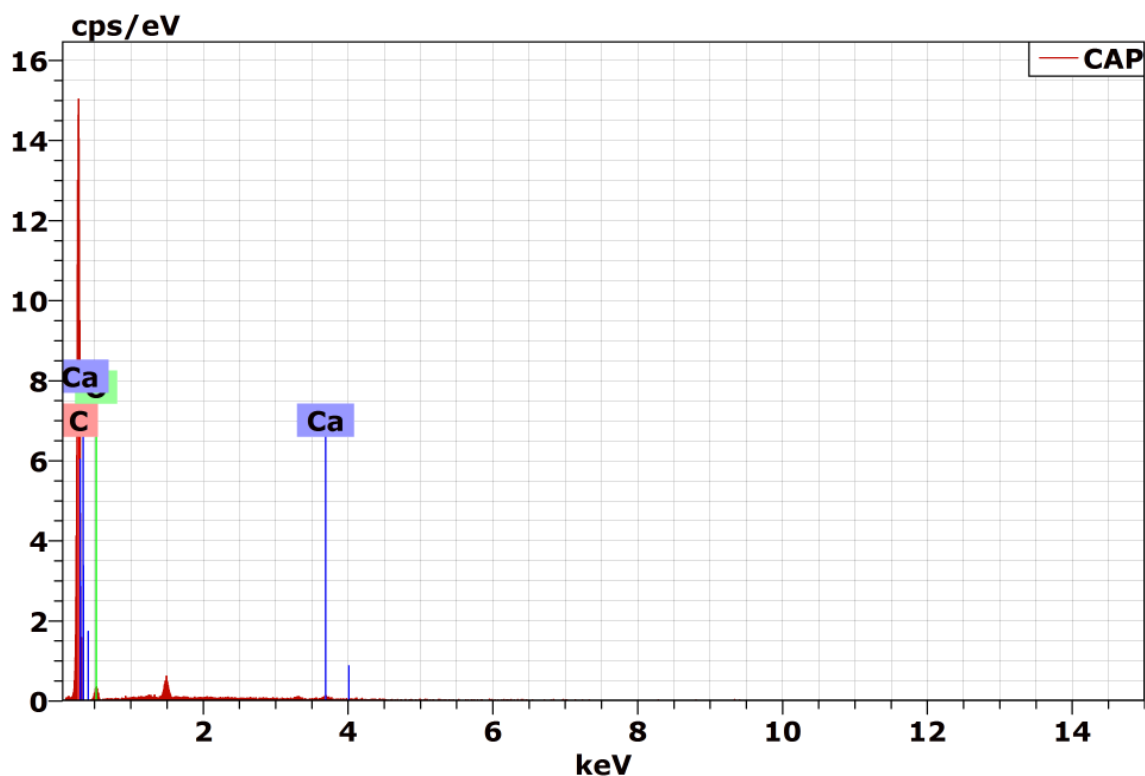


Fig. III.45 : L'EDS global du charbon actif en poudre.

L'analyse EDS montre que la teneur en carbone du charbon actif en poudre est de 90.84%, et indique une composition majoritaire en cet élément, contre 8.42% et 0.74% pour l'oxygène et le calcium respectivement.

III.4.1.2. Spectroscopie infrarouge du charbon actif en poudre

Une analyse par spectrométrie IR a été réalisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif en poudre. La connaissance des fonctions de surface a permis d'émettre des hypothèses quant aux types de liaisons susceptibles de s'établir lors des phénomènes d'adsorption du VBB sur le CAP.

L'analyse du spectre IR montre la présence de nombreuses fonctions :

- La bande large et intense allant de 3000 à 3600 cm^{-1} avec un épaulement à 3423,99 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H.

- La bande à $1707,66 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O.

Les pics désignant les liaisons C=O et -OH indiquent la présence de groupes carboxyle sur la surface de l'adsorbant.

- La présence de deux bandes, une à $1573,63 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $1437,67 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques ionisés.
- Une bande forte à $1113,69 \text{ cm}^{-1}$ due à la vibration d'élongation de la liaison C-OH.

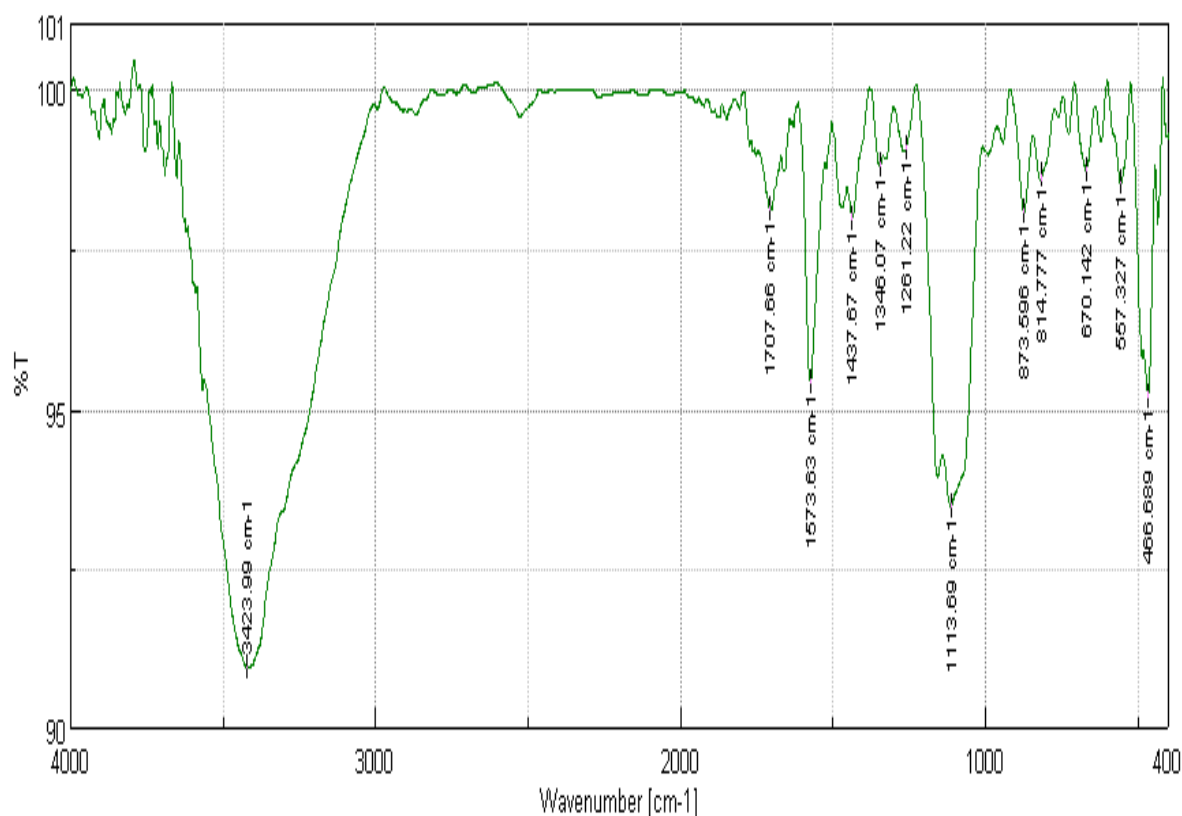


Fig. III.46 : Spectre infra rouge du charbon actif en poudre.

III.4.1.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X pour l'échantillon du charbon actif en poudre est illustré à la Figure III.47. Un large pic représente la réflexion (002) dans le plan basal graphitique peut être observé à la valeur de 2θ de $23,880^\circ$ indiquant une structure graphitisée ordonnée mais loin d'être parfaite. Cela est cohérent avec le fait qu'une diminution de l'ordre de cristallinité dans les matériaux carbonés élargit les pics de diffraction XRD et déplace la réflexion (002) vers des angles inférieurs (DANDEKAR *et al.*, 1998). Ce pic plus large indique une forte diffusion aux petits angles, et un matériau amorphe de grande porosité. En outre,

le pic large plus faible, environ $2\theta = 43,043^\circ$, indiquant que les pics (100) et (101) se sont fusionnés pour produire une réflexion unique (10) (DANDEKAR *et al.*, 1998), démontre qu'il s'agit de carbones amorphes qui provoquent également un degré de hasard relativement plus élevé dans la structure (92,4%). Le pic net et étroit à $29,285^\circ$ indique la présence d'une fraction hautement graphitisée dans l'échantillon qui peut être due à une activation du CAP par le Tetrahydroxy-p-benzoquinone dihydraté d'après la comparaison des données expérimentales aux modèles de référence.

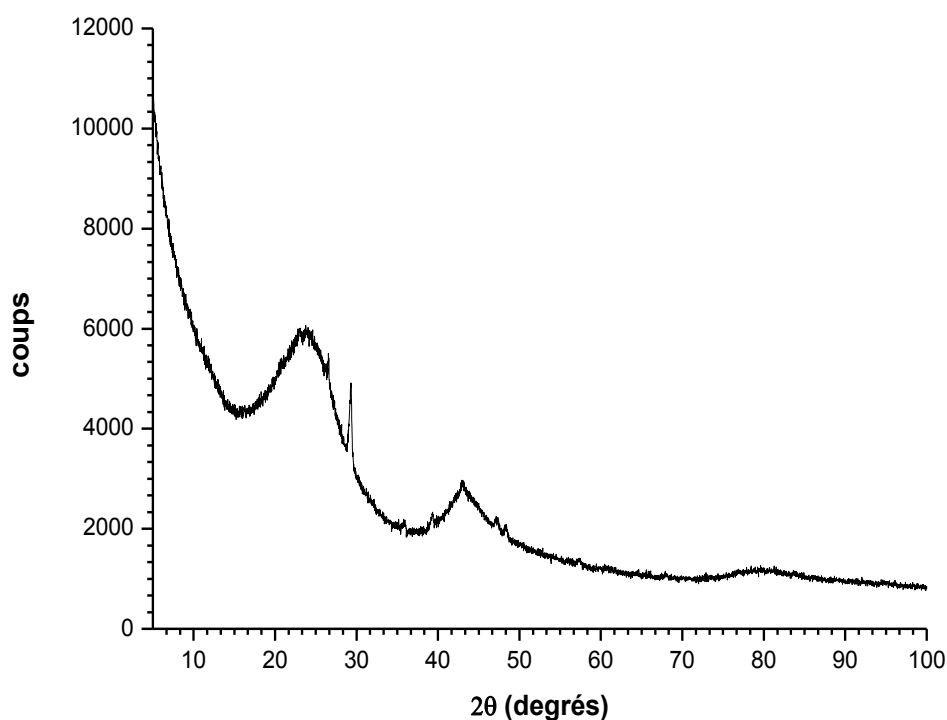


Fig. III.47 : Diffractogramme DRX du charbon actif en poudre.

III.4.1.4. Détermination du pH du Point de Charge Zéro (pH_{PZC}) pour le CAP

La détermination du point de charge zéro de l'adsorbant est très importante pour élucider le mécanisme d'adsorption. Pour ceci, nous avons suivi l'évolution du pH final d'une solution de NaCl 0,01 M après addition du charbon actif en poudre en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ est considéré comme le pH_{PZC} de notre solide. Le pH_{PZC} a été trouvé égal à 8,34, ainsi la surface sera négativement chargée pour des $\text{pH} > 8,34$, et positivement chargée pour des $\text{pH} < 8,34$.

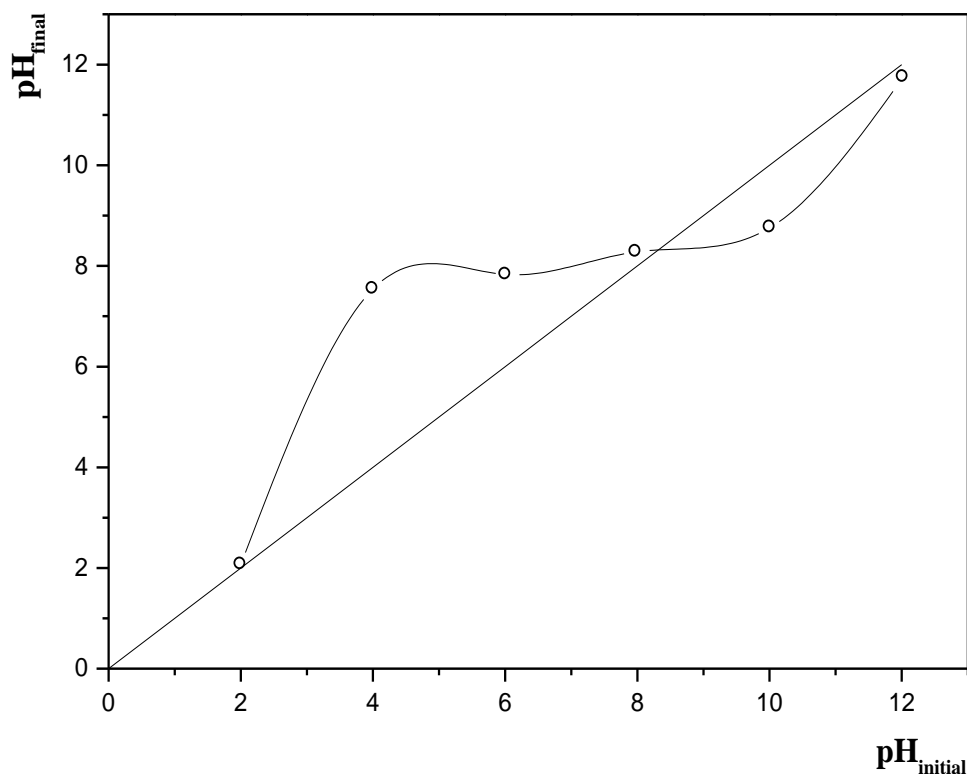


Fig. III.48 : Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) pour le CAP.

III.4.1.5. Surface spécifique du CAP

La mesure de la surface spécifique du charbon actif en poudre été effectuée, sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 avec une masse de 0.0562g de CAP (diamètre des particules inférieur à 45 μm) dégazée au préalable sous vide partiel à 300°C pendant 5 heures. La surface spécifique a été trouvée égale à 53,980 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume total des pores dont le diamètre est inférieur à 363,8 Å, déterminé à la pression relative $p/p^\circ = 0.97283$, est égal à 5.249e-02 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

III.4.1.6. Conductivité et pH de la suspension de CAP

Les charbons actifs, en solution aqueuse, peuvent présenter des valeurs de pH basiques ou acides. Ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Les mesures du pH et de la conductivité du CAP en suspension aqueuse, ont été prises selon le mode opératoire cité dans le Chapitre II. Les résultats montrent que la suspension présente une conductivité de l'ordre de $44,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et un pH du surnageant basique égal à 8,61, c'est-à-dire que le charbon actif étudié a un pouvoir d'échange anionique avec le milieu aqueux.

III.4.2. Adsorption du colorant sur le charbon actif en poudre

III.4.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du VBB sur le CAP

À cause de la transformation chimique du colorant en fonction du pH et l'instabilité de sa couleur à des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 8, l'effet du pH été étudié dans le domaine où la couleur de la solution est stable et bleue (entre $\text{pH} = 3$ et 7). Les résultats des expériences faites à différentes valeurs de pH, menées pour déterminer la gamme de pH optimale de l'adsorption du VBB sur le CAP sont représentés sur la Figure III.49.

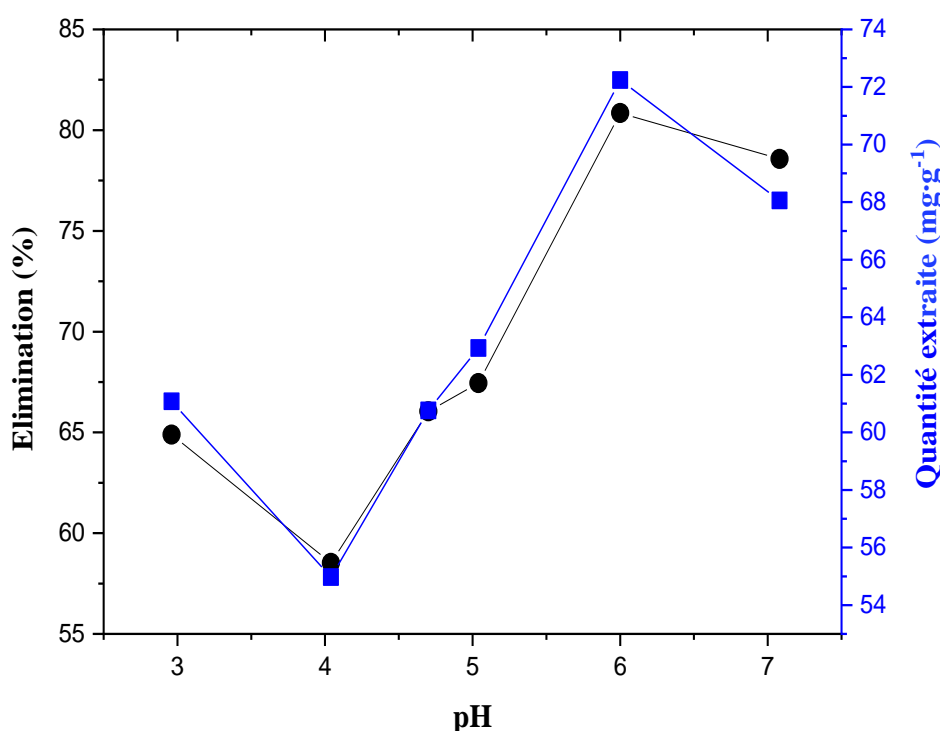


Fig. III.49 : Influence du pH initial sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.

$[C=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.04\text{g}, V=100\text{mL}, t=1 \text{ heure}, v=600 \text{ rpm}, T=25^\circ\text{C}]$

On remarque d'après la courbe que le pH du milieu affecte clairement la quantité de colorant adsorbée par la phase solide. Le pourcentage d'élimination du VBB par le CAP était minimal à environ $\text{pH}=4$, tandis qu'il était optimal à environ un pH égal à 6. L'augmentation du pH dans cette gamme c'est-à-dire entre 4 et 6 conduit à une augmentation du pourcentage de colorant retenu par le CAP. En contact avec l'eau, la majorité des sites actifs à la surface des particules se trouvent sous la forme dissociée, et le CAP acquiert une charge globale négative qui attire électrostatiquement le colorant chargé positivement. L'augmentation du pH du milieu augmente le nombre de sites négatifs de la surface de l'adsorbant, cet effet favorise l'adsorption du VBB et conduit à une augmentation du pourcentage du colorant retenu. Ainsi, la faible adsorption du VBB à pH acide par le CAP peut être attribuée à la présence d'un excès d'ions H^+ qui rentrent en compétition avec le colorant sur les sites d'adsorption.

La courbe enregistre une augmentation du pourcentage de colorant retenu à des pH situés entre $\text{pH}=4$ et $\text{pH}=6$, pour diminuer à $\text{pH}=7$. Si on néglige la transformation chimique du colorant par l'ajout des ions H^+ et OH^- dans le milieu, en raisonnant seulement sur l'effet du pH sur la surface de l'adsorbant, normalement on devrait avoir une diminution du pourcentage retenu à des pH fortement acides, puisqu'un excès d'ions H^+ défavorise l'adsorption. On devrait avoir aussi une augmentation du pourcentage retenu à des $\text{pH}>6$, puisque l'ajout des ions OH^- rend la surface de plus en plus négative et les molécules du VBB auront plus de chance de trouver des sites négatifs pour se fixer. Or l'effet de pH non seulement sur la surface de l'adsorbant mais surtout sur la structure chimique du colorant conduit à ces résultats enregistrés dans cette gamme de pH ($4<\text{pH}<7$).

L'étude de l'effet de pH sur le colorant et sa couleur montre que la couleur du VBB n'a pas été influencée par un $\text{pH}=3$ et même à $\text{pH}=7$, mais l'ajout du CAP dans le milieu surtout à $\text{pH}=7$ fait diriger le pH du mélange vers des zones où la couleur du VBB devient instable.

III.4.2.2. Influence de la masse de CAP sur l'adsorption du VBB

L'adsorption du VBB sur le CAP a été étudiée en variant la masse d'adsorbant de 0.01g à 0.12g/100 mL dans la solution, tout en gardant constants la concentration initiale en colorant ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la température de la solution (25°C), le pH ($\text{pH}=6$) et le temps de contact (60 min). Les résultats obtenus nous ont permis de tracer la courbe représentée sur la Figure III.50 donnant la variation de la quantité de VBB adsorbée à l'équilibre par le CAP et du pourcentage de décoloration de la solution en fonction de la masse d'adsorbant ajoutée.

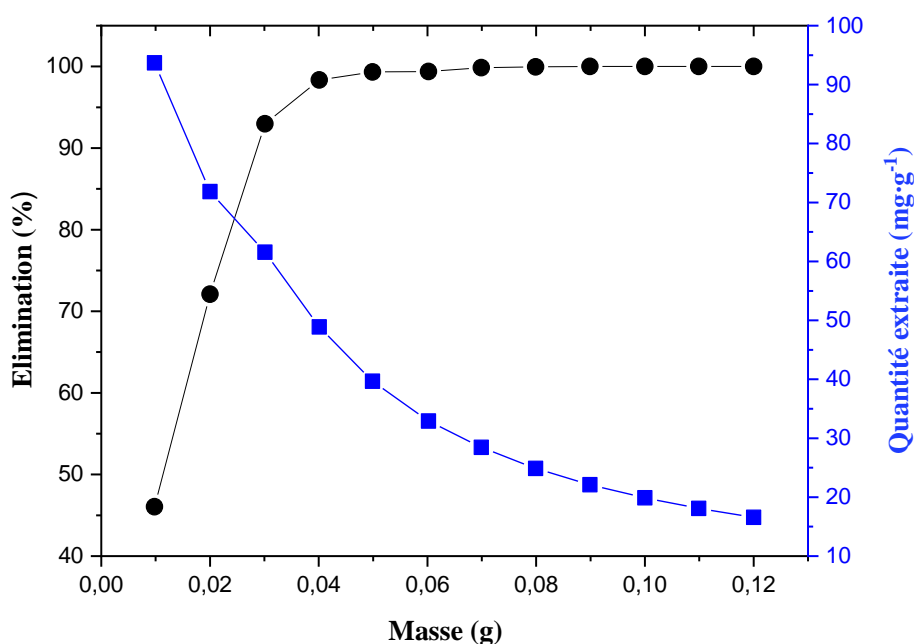


Fig. III.50 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.

[$C=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=100\text{mL}$, $t=1$ heure, $v=600$ rpm, $\text{pH}=6$, $T=25^{\circ}\text{C}$]

La quantité d'adsorbant disponible dans la phase liquide est un paramètre important qui affecte fortement la capacité de sorption (JAWAD *et al.*, 2017 ; SAEED *et al.*, 2010). Il est évident qu'en augmentant le dosage de CAP de 0,01 à 0,04 g, le pourcentage d'élimination de VBB est passé de 46% à 98,3%. Une rétention maximale de colorant est observée dans la gamme de 0,04 à 0,12g de charbon actif en poudre. Il a été observé aussi que toute augmentation de la masse au-delà de 0,04 g ne fait pas trop varier le taux d'élimination. La Figure III.50 montre également qu'une diminution de la quantité de VBB extraite se produit avec l'augmentation de la dose de CAP à une concentration et un volume fixes de VBB. Cela peut être attribué à l'effet de saturation des sites actifs d'adsorption en raison de l'interaction de particules telle que l'agrégation (LAIRINI *et al.*, 2017). Une telle agrégation provoquerait une réduction de la surface totale de transfert de masse des particules de sorbant présentées pour l'adsorption de colorant et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion. De plus, à des concentrations élevées en adsorbant, l'interaction des particules pourrait désorber certains ions liés de manière réversible à la surface de l'absorbant (CHERAGHI *et al.*, 2015). D'autre part, l'augmentation de l'élimination du VBB à mesure que la dose de CAP augmentait en raison de l'augmentation

de la surface adsorbante. Une dose d'adsorbant plus élevée reflète également un plus grand nombre de sites d'adsorption actifs disponibles (BATTAS *et al.*, 2019 ; XIA *et al.*, 2018). Par conséquent, une dose de 0,04 g/100 mL de colorant a été sélectionnée pour des études d'adsorption ultérieures.

III.4.2.3. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du VBB sur le CAP

L'expérience d'adsorption en fonction du temps de contact a été réalisée à 25 ° C, avec une concentration initiale en VBB de 20 mg·L⁻¹ et une masse d'adsorbant de 0,04 g. La Figure III.51 représente l'évolution du pourcentage d'élimination de colorant et de sa quantité extraite à l'équilibre en fonction du temps de contact avec le CAP.

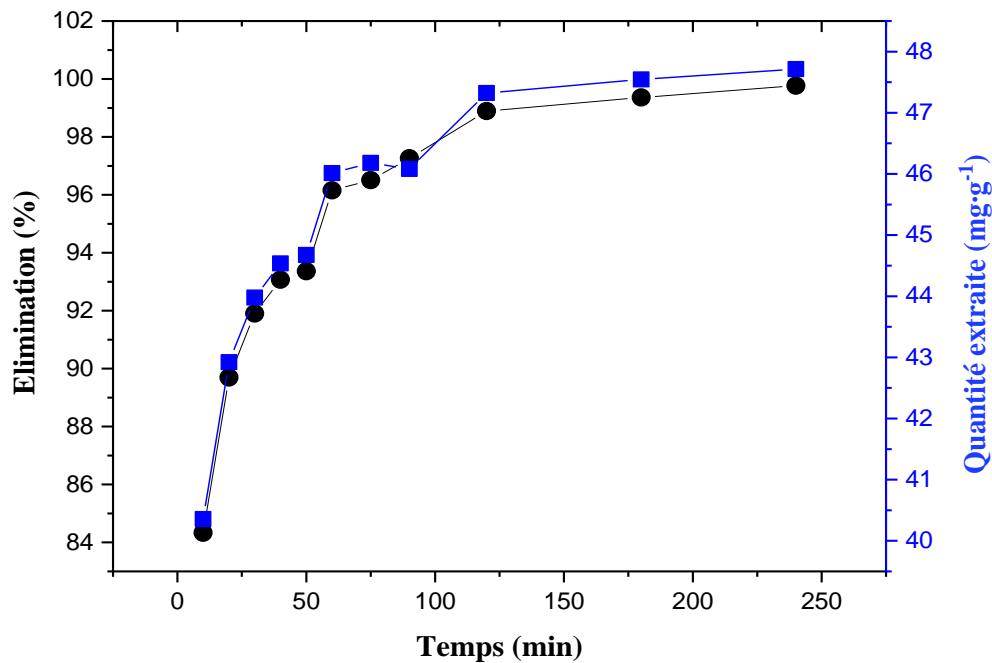


Fig.III.51 : Influence du temps de contact sur la quantité de VBB adsorbée et sur le pourcentage de décoloration par le CAP.

$$[C=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, m=0.04\text{g}, V=100\text{mL}, v=600\text{rpm}, \text{pH}=6, T=25^{\circ}\text{C}]$$

La courbe qui représente l'influence du temps de contact sur le taux d'élimination du colorant est presque superposable sur celle qui représente la variation de la quantité extraite de VBB par gramme de CAP en fonction du temps, et surtout dans les premières minutes de contact où la vitesse d'interaction des molécules polluantes avec la phase solide est rapide. Le pourcentage

retenu et la quantité extraite étaient de 84.33% et 40.35 mg·g⁻¹, respectivement après seulement 10 minutes d'agitation. Après, la rétention devient lente et régulière avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre l'équilibre vers 60 minutes d'agitation. On retient à cet instant qu'un gramme de charbon actif en poudre peut fixer environ 47 mg de VBB ce qui représente plus de 96% d'élimination. Cela peut être dû à une disponibilité suffisante de sites actifs à la période initiale, ce qui provoque une adsorption efficace. Les données expérimentales peuvent confirmer que le transfert du colorant passe en deux étapes, la diffusion externe ou superficielle qui s'exprime plus particulièrement pendant les premières minutes de contact entre la phase liquide et solide. Au cours de cette étape les molécules du VBB se fixent sur la surface externe de la particule de CAP, et puis une étape lente correspond à la diffusion des molécules de VBB à l'intérieur des pores de la particule solide. MAIER et SCHURE (2018) ont montré que le coefficient de diffusion effectif est élevé près de la coque de la particule, qui est largement ouverte au flux interstitiel, et diminue avec la profondeur dans la particule.

III.4.2.4. Isotherme d'adsorption du VBB sur le CAP

Cette étape a pour but de déterminer la capacité maximale d'adsorption de 1g de solide et d'identifier par la suite le type d'adsorption. Elle a été réalisée avec l'agitation du mélange réactionnel pendant le temps d'équilibre à 25 ° C, en utilisant des solutions de concentration initiale en VBB allant de 10 à 80 mg·L⁻¹ et une masse de CAP de 0,04 g.

Les résultats obtenus nous ont permis d'obtenir l'isotherme d'adsorption du VBB sur le CAP en traçant la courbe donnant la variation de la quantité de colorant retenue par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration du VBB en solution à l'équilibre.

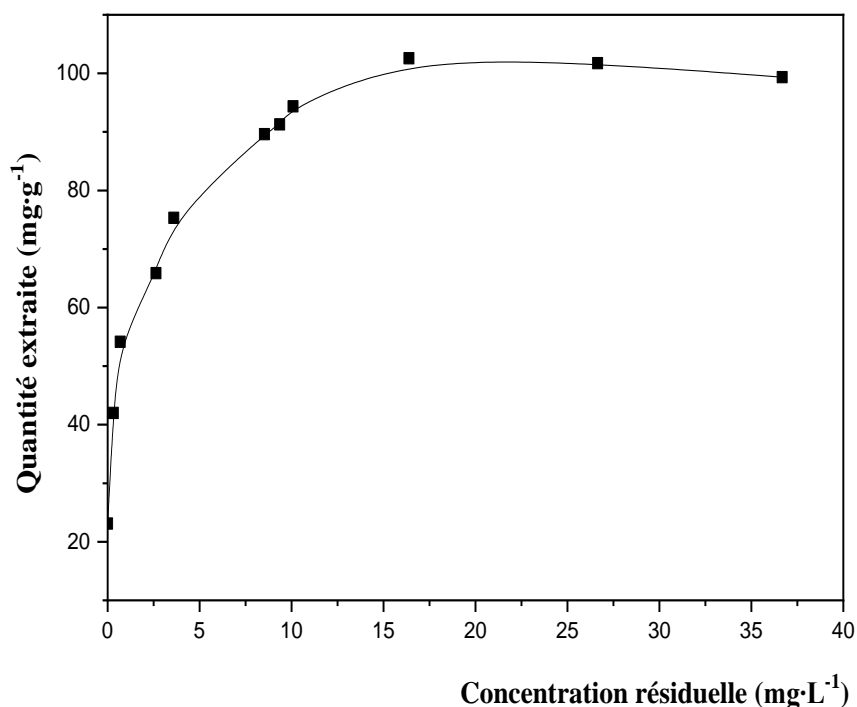


Fig. III.52 : Isotherme d'adsorption du VBB sur le CAP.

$[m=0.04g, V=100mL, v=600rpm, t=60min, pH=6, T_{milieu}=25^{\circ}C]$

L'allure obtenue est simple, et continue, elle indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration du VBB augmente jusqu'à atteindre l'équilibre vers des concentrations supérieures à $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondant à la saturation des sites d'adsorption, ce qui suggère la couverture possible de la surface de l'adsorbant par une monocouche de colorant. Selon la courbe, la capacité maximale de CAP à adsorber le VBB est de l'ordre de $102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

III.4.2.5. La modélisation des résultats expérimentaux

Il existe différents types d'isothermes d'adsorption tels que : les isothermes de Freundlich, Langmuir, Elovich et Redlich-Peterson, parmi lesquelles les deux premières sont largement utilisées. Selon le type de données disponibles, chacune d'elles pourrait être utilisée pour un meilleur ajustement des résultats expérimentaux. L'isotherme d'adsorption désigne en général une représentation graphique établissant une relation entre la quantité d'adsorbant adsorbé à la surface d'un adsorbant et sa concentration restante en milieu aqueux à l'équilibre. Il existe essentiellement deux types d'isothermes en fonction de nombre de paramètres utilisés. Dans cette étude quatre modèles d'isothermes, très connus, ont été utilisés pour décrire les

caractéristiques d'équilibre d'adsorption du VBB sur le CAP. Trois modèles à deux paramètres à savoir le modèle de Freundlich, de Langmuir, et d'Elovich, et un modèle à trois paramètres (n, K_L, Q_m) proposé par Redlich-Peterson.

III.4.2.5.1. Le modèle de Freundlich

Cette isotherme suppose que l'adsorbant a une surface hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de sorption sur la surface (CORDA et KINI, 2018). La Figure III.53 représente l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle de Freundlich.

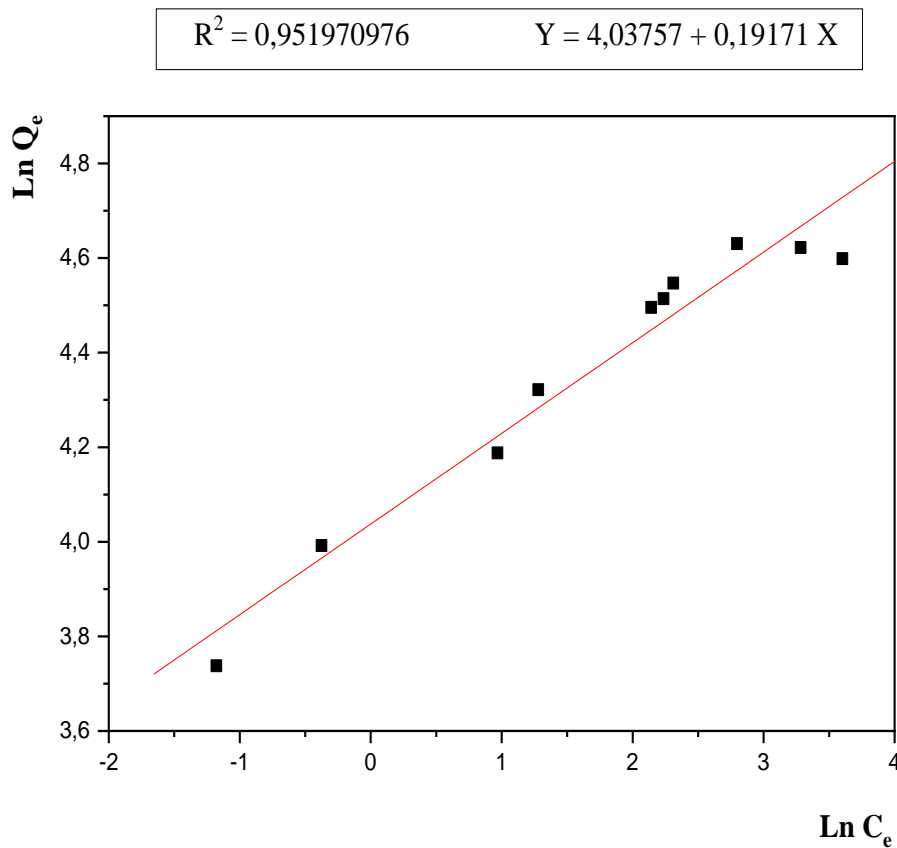


Fig. III.53 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du VBB par le CAP.

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente $1/n$ et d'intersection à l'origine de $\ln k_F$. Les résultats obtenus sont donnés sur le Tableau III.13:

Tableau III.13 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du VBB sur le CAP.

	Modèle de Freundlich		
Paramètres	R ²	n	K _F [mg·g ⁻¹ (L·mg ⁻¹) ^{1/n}]
	0,951970976	5,2162	56,6884

La valeur $n > 1$ représente une condition favorable de l'adsorption. La valeur $1/n$ inférieure à 1 est une caractéristique d'une isotherme de type L, elle est alors modélisable par l'équation de Langmuir, plus que celle de Freundlich.

Par ailleurs, la constante de Freundlich K_F traduit l'affinité du CAP vis-à-vis des molécules du colorant, sa valeur est directement proportionnelle à la quantité du VBB adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de K_F est grande plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, La valeur de la constante de Freundlich K_F calculée montre la grande capacité du charbon actif en poudre à adsorber le VBB.

III.4.2.5.2. Le modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée avec succès pour expliquer l'adsorption des colorants basiques en solution aqueuse : Bleu de méthylène et Vert de malachite (KURNIAWAN *et al.*, 2012) ; Violet basique 10 (AROCKIARAJ et RENUGA, 2016) ; Violet de gentiane (El-SAYED *et al.*, 2011). La Figure III.11 représente l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle de Langmuir.

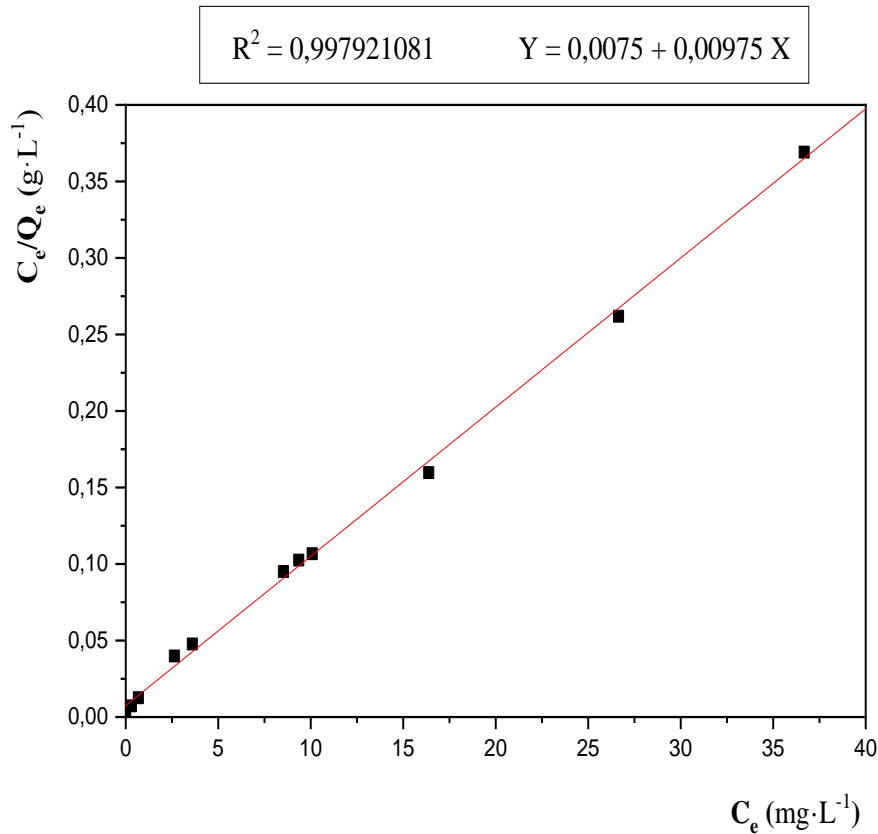


Fig. III.54 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VBB par le CAP.

Les principaux paramètres caractérisant le modèle de Langmuir sont résumés dans le Tableau III.14.

Tableau III.14 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du VBB par le CAP.

	Modèle de Langmuir		
Paramètres	R^2	b	q_m (mg·g ⁻¹)
	0,997921081	1,3000	102.5641

D'après les résultats obtenus, l'adsorption du VBB par le CAP est correctement décrite par le modèle de Langmuir, avec un très grand coefficient de régression ($R^2 = 0,997$). Ceci suggère la couverture en monocouche de la surface du charbon actif en poudre par les molécules de VBB. L'adsorption en monocouche a également été rapportée pour l'adsorption du VBB sur les

Glands de maïs traités à l'acide (MUKARATIRWA-MUCHANYEREYI *et al.*, 2017) et la perlite (DEMIRBAŞ *et al.*, 2002). La valeur de Q_m trouvée théoriquement par l'application de l'équation caractérisant ce modèle est en accord avec la quantité du colorant maximale adsorbée enregistrée expérimentalement ; elle est de l'ordre de $102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Les caractéristiques essentielles de l'équation de Langmuir peuvent être exprimées en termes de constante sans dimension, appelée paramètre d'équilibre R_L qui est en relation directe avec la concentration initiale en VBB. La Figure. III.55 représente la variation de R_L en fonction de C_0 mise en contact avec 0,04g de charbon actif en poudre.

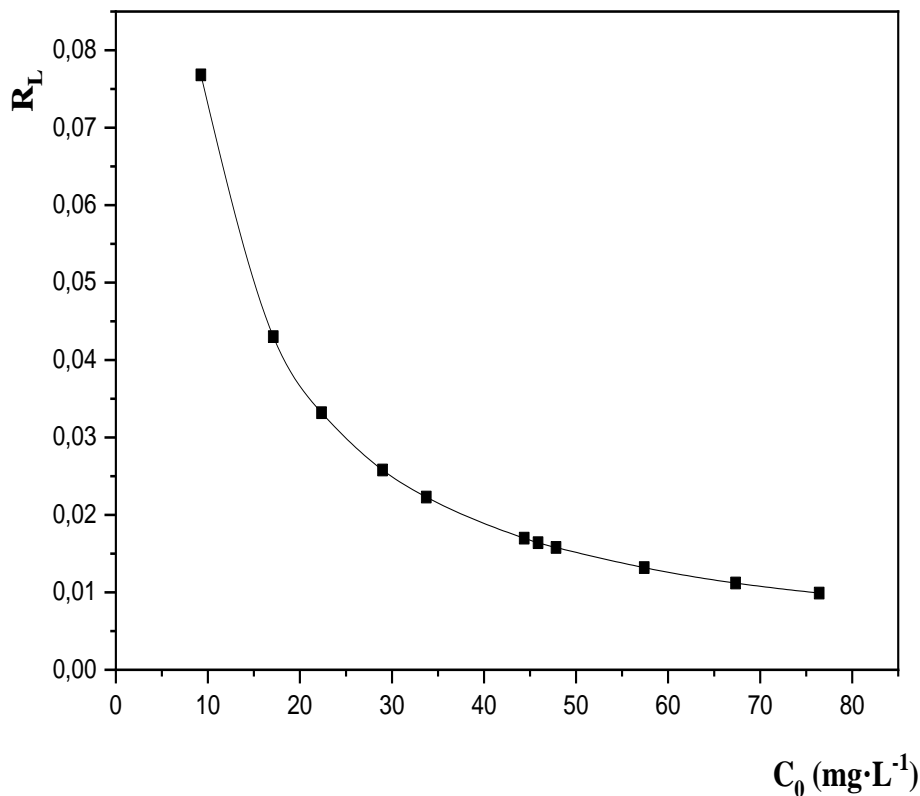


Fig. III.55 : Variation de R_L en fonction de C_0 pour le CAP.

La valeur de R_L nous indique si le type d'isotherme observé est favorable ($R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$) ou linéaire ($R_L = 1$). Pour toutes les concentrations initiales mises en jeu pour l'étude de l'isotherme d'adsorption du colorant sur le CAP, les valeurs de R_L se situaient dans l'intervalle $0 < R_L < 1$, ce qui correspond à un processus d'adsorption favorable.

III.4.2.5.3. Le modèle d'Elovich

Plusieurs chercheurs ont essayé d'ajuster leurs résultats expérimentaux d'adsorption des colorants basiques au modèle d'Elovich. ALMUFARIJ (2013) a rapporté l'utilisation de ce modèle pour d'adsorption du Violet de gentiane sur les feuilles de palmier dattier broyées. Son étude a montré que la valeur du coefficient de régression R^2 pour le modèle d'Elovich était de 0.977, supérieure à celle de Langmuir. Par conséquent, il a constaté que l'isotherme Elovich décrit mieux l'adsorption du violet de gentiane sur les feuilles de palmier dattier.

La Figure III.56 illustre l'application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par le charbon actif en poudre. Les paramètres de ce modèle (capacité d'adsorption maximale Q_m et la constante d'Elovich K_E) peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de Q_e .

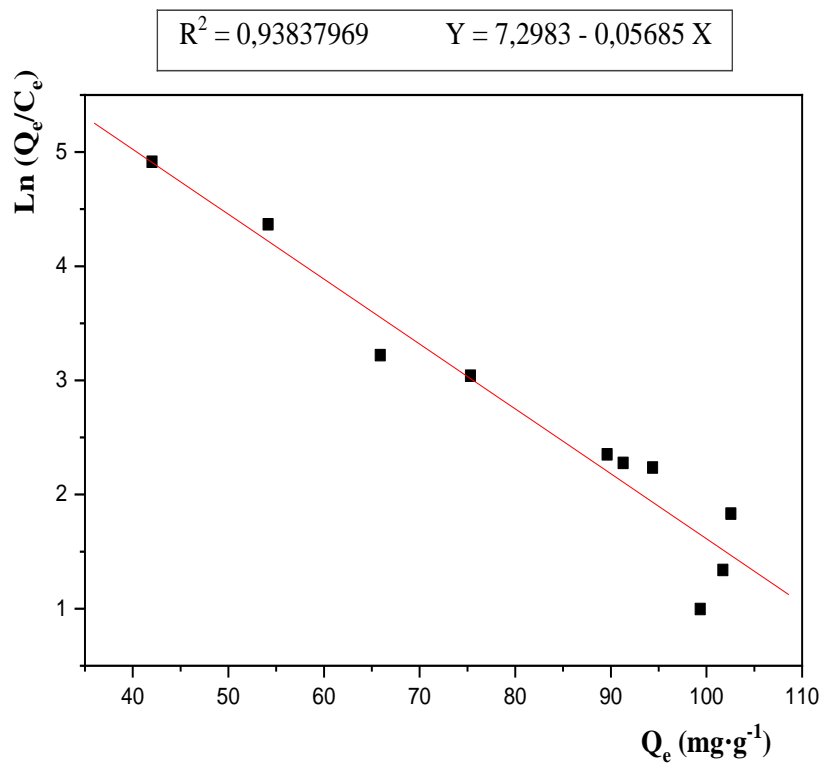


Fig. III.56 : Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du VBB par le CAP.

Les principaux paramètres caractérisant le modèle d'Elovich figurent sur le Tableau III.15.

Tableau III.15 : Paramètres d'isotherme d'Elovich de l'adsorption du VBB sur le CAP.

	Modèle d'Elovich		
Paramètres	R ²	K _E (L·mg ⁻¹)	Q _m (mg·g ⁻¹)
	0,93837969	1,51423	17,590

La capacité d'adsorption déterminée à l'aide de la forme linéaire de l'équation d'Elovich ($Q_m = 17,590 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est très loin des mesures expérimentales à l'équilibre, correspondant au plateau d'isotherme d'adsorption ($Q_m = 102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Ainsi, l'hypothèse d'une couverture exponentielle des sites d'adsorption, qui implique une adsorption multicouche, est en désaccord avec les résultats expérimentaux surtout pour les fortes concentrations. En ce qui concerne l'applicabilité de l'équation de cette isotherme pour décrire le processus d'adsorption, ce modèle montre également une linéarité acceptable pour des concentrations initiales en VBB inférieures à $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

III.4.2.5.4. Le modèle de Redlich-Peterson

De nombreux auteurs indiquent que la précision de l'équation d'isotherme de Redlich – Peterson (trois paramètres) est supérieure à celle des équations d'isothermes de Langmuir et de Freundlich (deux paramètres) (GOMATHI PRIYA et THENMOZHI (2018) ; WU *et al.* (2010)). L'ensemble de données expérimentales de système d'adsorption du VBB sur le CAP à l'équilibre est ajusté selon l'isotherme de Redlich-Peterson suivant une équation linéaire exponentielle dont l'exposant n est une variable qui varie entre 0 et 1, la valeur la plus appropriée de n a été sélectionné comme l'exposant qui conduit à une meilleure régression linéaire, en faisant varier le n entre 0 et 1. Les droites de régression linéaire ont été construites en traçant C_e/Q_e par rapport à C_e^n de l'Equation III.7 avec différentes valeurs de n . Tout d'abord, la valeur de C_e^n a été calculée pour chaque valeur n , puis la droite de régression linéaire associée à cette valeur n spécifique a été tracée.

La Figure III.57 montre la droite de régression linéaire selon le modèle de Redlich-Peterson pour le système d'adsorption de VBB sur le CAP. La valeur la plus appropriée de n a été trouvée égale à 0,98. L'intersection de la ligne droite obtenue à l'origine est très proche de 0. Le Tableau III.16 répertorie les valeurs obtenues de Q_m , K_L , n , et R^2 . La valeur de R^2 est

supérieure à 0,99 et indique une excellente linéarité des résultats expérimentaux à ce modèle. La valeur de Q_m trouvée par l'application du modèle de Redlich-Peterson ($Q_m=94,461 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est légèrement inférieure à celle enregistrée expérimentalement ($Q_m = 102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

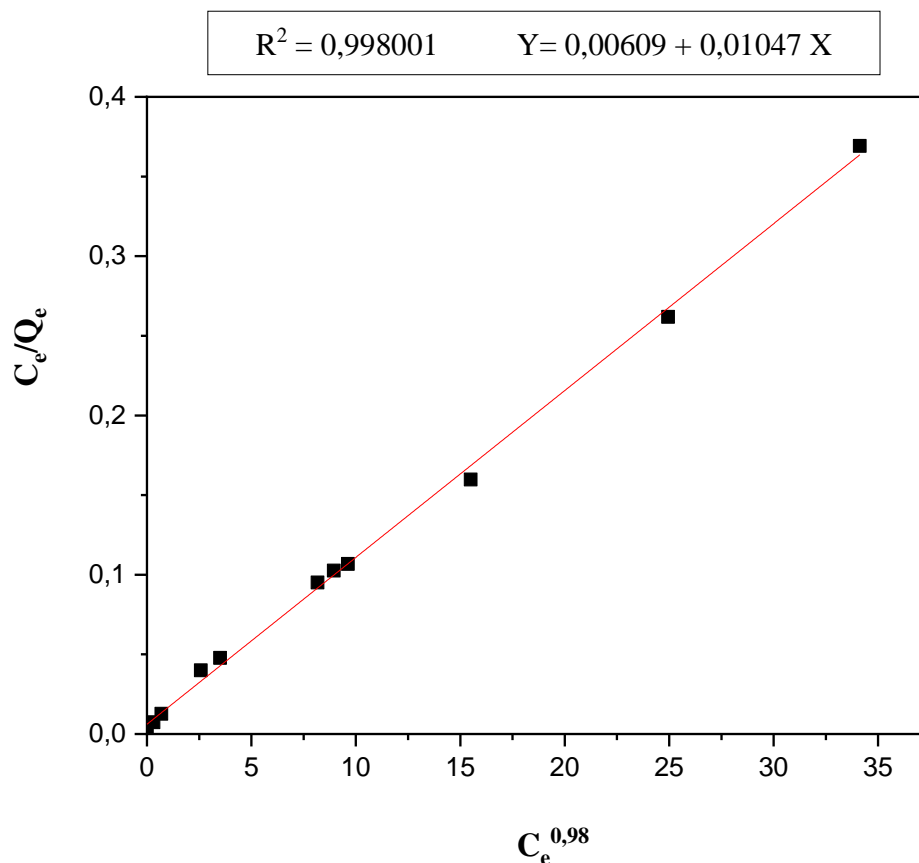


Fig. III.57 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VBB par le CAP.

Tableau III.16 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson de l'adsorption du VBB sur le CAP.

Paramètres	Modèle de Redlich-Peterson			
	R^2	n	$K_L (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$Q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
	0,998001	0,98	1,7383	94,461

Les valeurs de Q_m énumérées dans les Tableaux III.14, III.15, et III.16 des équations ajustées de l'isotherme de Langmuir, d'Elovich, et de Redlich-Peterson relatives à l'adsorption de VBB sur le CAP sont respectivement $102,564 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $17,590 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $94,461 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Les équations de Langmuir et Redlich-Peterson conviennent beaucoup mieux que celle de Freundlich et d'Elovich pour correspondre à l'ensemble de résultats expérimentaux de l'adsorption de VBB sur le charbon actif en poudre, et cela grâce aux coefficients de régression élevés, allant jusqu'à 0,998 pour les isothermes de Langmuir et de Redlich-Peterson bien supérieure à 0,951 et 0,938 pour les isothermes de Freundlich et d'Elovich respectivement, et aux Q_m calculées très proches à la quantité enregistrée expérimentalement ($102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Ces constatations sont en désaccord avec celles rapportées par WU et al. (2010) qui ont indiqué que l'adsorption de grosses molécules telles que les colorants, n'est pas facilement ajustable à la théorie de l'adsorption en monocouche sur laquelle est basée l'équation d'isotherme de Langmuir. En effet, des empêchements existent entre les pores et l'adsorbat, de sorte que la valeur de n est généralement inférieure à 1.

La comparaison de la forme de l'isotherme trouvée expérimentalement avec les formes non linéaires correspondantes aux isothermes de Langmuir, Freundlich, Elovich, et Redlich-Peterson est illustrée par la Figure III.58.

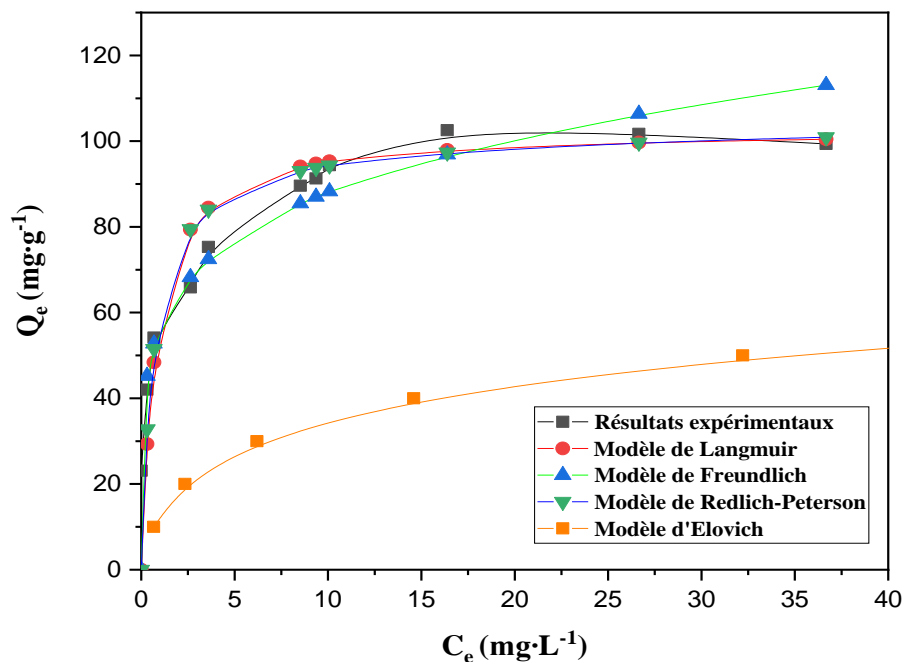


Fig. III.58 : Isothermes d'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le CAP (formes non linéaires).

Selon les courbes obtenues, les données isothermes peuvent bien être ajustées avec trois modèles d'isothermes d'adsorption par régression non linéaire, surtout pour les faibles concentrations. L'applicabilité des équations non linéaires de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson peut produire des résultats cohérents, même si les valeurs des paramètres ne sont pas exactement les mêmes. L'équation à trois paramètres (Redlich-Peterson) offre un ajustement meilleur similaire à celui obtenu avec l'équation non linéaire de deux paramètres de Langmuir, ce qui est dû au fait du paramètre n très proche de l'unité qui réduit l'équation de Redlich-Peterson au modèle d'isotherme de Langmuir. Par conséquent, les éventuelles hypothèses liées au phénomène de rétention du VBB par le charbon actif en poudre sont celles du modèle de Langmuir, qui prévoit une adsorption en monocouche sur des sites actifs énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant.

III.4.2.6. Cinétique de l'adsorption du VBB sur le CAP

La dynamique de l'adsorption peut être étudiée à travers la cinétique d'adsorption en fonction de l'ordre de la constante de vitesse. Le taux d'adsorption est un facteur important pour un meilleur choix du matériau à utiliser comme adsorbant, où l'adsorbant devrait avoir une grande capacité d'adsorption et un taux d'adsorption rapide. Le comportement transitoire du processus d'adsorption du VBB par le charbon actif en poudre a été analysé en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, et de diffusion intra particulaire.

III.4.2.6.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Pour le modèle de pseudo-premier ordre, le taux d'adsorption devait être proportionnel au premier ordre de concentration, l'adsorption étant caractérisée par une diffusion à travers une couche limite. Le modèle de pseudo-premier ordre ne convient parfois pas pour toute la plage de temps de contact lorsqu'il échouait théoriquement à prédire la quantité de colorant adsorbée et s'écartait donc de la théorie. Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ par rapport à t permet de calculer k_1 (Figure III.59). La constante de vitesse, k_1 , évaluée à partir de cette courbe avec le coefficient de régression obtenu, sont répertoriés dans le Tableau III.17.

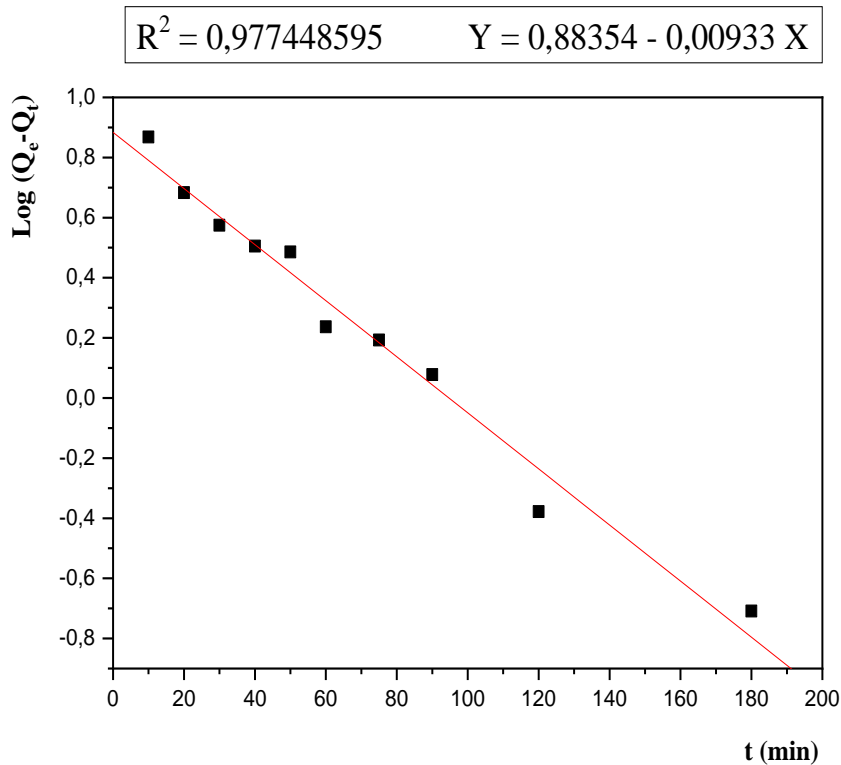


Fig. III.59 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du VBB par le CAP.

III.4.2.6.2. Cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption du VBB sur le CAP peut être aussi étudiée suivant une équation de pseudo-second ordre, dont la Figure III.60 rapporte le tracé de cette équation. L'équation du pseudo-second ordre utilisée est basée sur la capacité de sorption de la phase solide, le modèle du pseudo-second ordre supposant que la chimisorption peut être l'étape de contrôle du débit dans les processus d'adsorption (QIU *et al.*, 2009 ; SIMONIN, 2016). La représentation graphique de t/Q_t par rapport à t (Figure III.60) donne une droite permettant de calculer la constante k_2 .

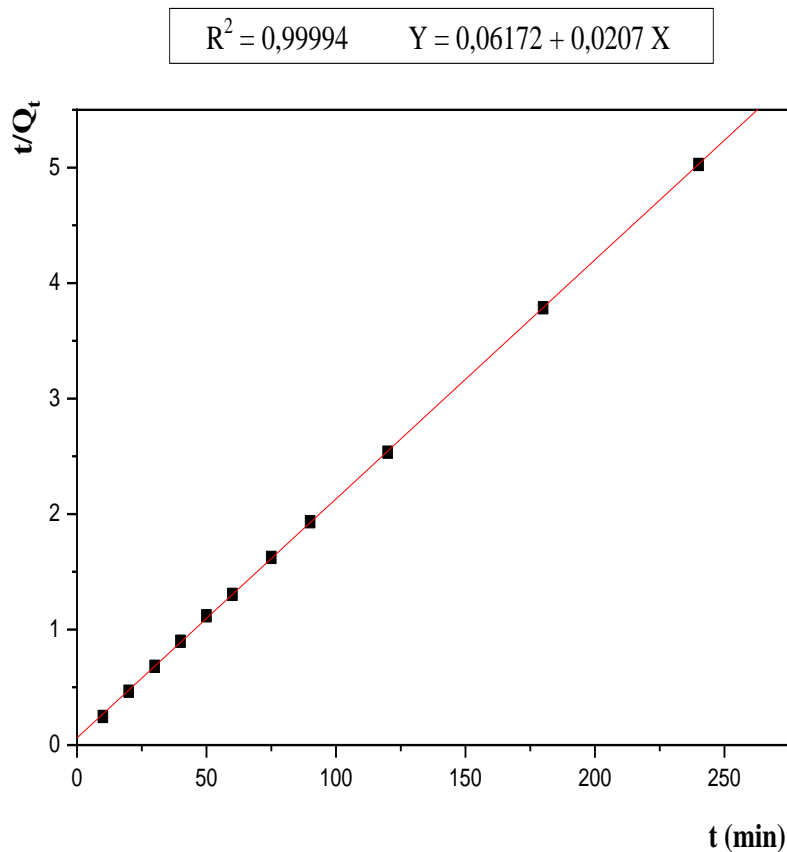


Fig. III.60 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du VBB par le CAP.

III.4.2.6.3. Diffusion intraparticulaire

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps est présentée sur la Figure III.61. Les paramètres du modèle de Weber et Morris (WEBER et MORRIS, 1963) sont regroupés dans le Tableau III.17. À partir de ces résultats, nous observons que la droite obtenue présente un coefficient de régression modéré ($R^2 = 0,8919$) et ne passe pas par l'origine. Si la diffusion intra-particulaire est une étape de contrôle de la vitesse, la courbe doit être linéaire et passe par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption, impliquant d'autres mécanismes dans le processus d'adsorption du VBB par le CAP. Il en ressort d'après la Figure III.61 que le tracé n'est pas linéaire pour tout l'intervalle de temps, sa forme est satisfaisante pour les données expérimentales est décrit le mécanisme de diffusion par trois régions distinctes au lieu d'une seule linéaire sur l'ensemble du domaine ce qui implique que le processus comporte plus d'une étape. Le graphique montre trois étapes : commençant par une première partie instantanée, due

peut être à un transfert d'adsorbat (VBB) sur la surface externe de l'adsorbant (CAP), suivie d'une partie linéaire intermédiaire de sorption progressive où la diffusion intraparticulaire est limitante. Enfin, se terminant par un plateau à la phase d'équilibre où la diffusion intraparticulaire commence à se ralentir en raison de l'épuisement du soluté dans la solution et/ou de la saturation des sites d'adsorption (NAMASIVAYAM et KAVITHA, 2002). On peut donc dire que le transport des molécules de colorant de la surface aux pores internes de l'adsorbant (CAP) peut se faire par diffusion intraparticulaire. Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs chercheurs (AHMAD *et al.*, 2015 ; CHEUNG *et al.*, 2007 ; JEDYNAK *et al.*, 2019 ; MOURID *et al.*, 2017 ; NUENGMATCHA *et al.*, 2016 ; OJEDOKUN et BELLO, 2016).

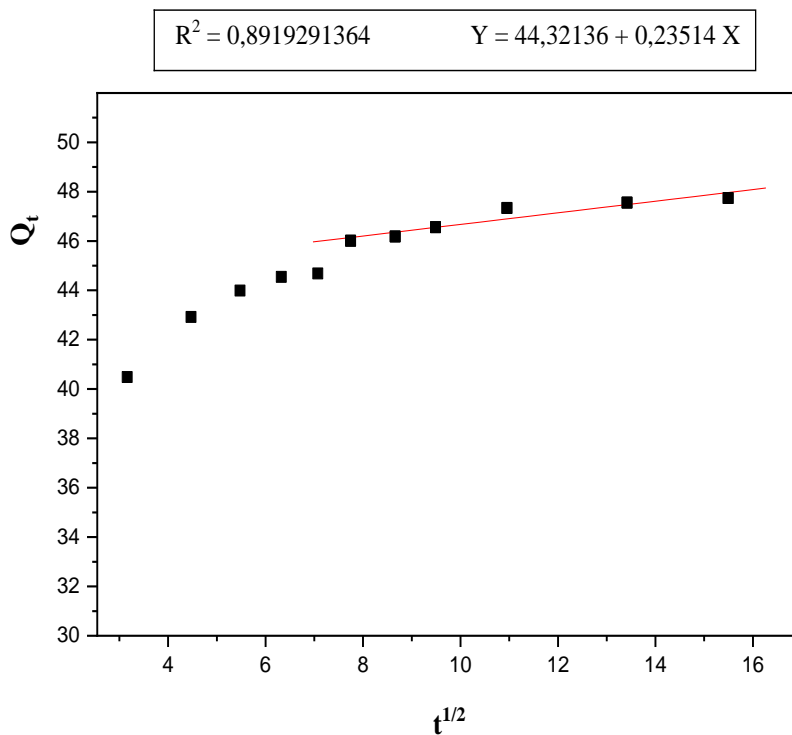


Fig. III.61 : Ajustement de l'adsorption du VBB par le CAP au modèle de diffusion intra-particulaire.

Les données cinétiques expérimentales de l'adsorption du VBB sur le CAP, calculées à partir des Equations III.4, III.5, et III.6 ont été ajustées à trois modèles cinétiques, à savoir le modèle de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire. Les constantes calculées, des trois équations cinétiques, ainsi que les valeurs de R^2 correspondants, sont présentées dans le Tableaux III.17.

Tableau III.17 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VBB sur le CAP.

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres
Pseudo-premier ordre	k_1 (min^{-1})	0,02148
	$Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	7,64786
	R^2	0,977448595
Pseudo-second ordre	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,00694
	$Q_{e(\text{cal})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	48,30917
	R^2	0,99994
Diffusion intraparticulaire	K_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0,23514
	C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	44,32136
	R^2	0,8919291364
Données expérimentales	$Q_{e(\text{exp})}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	47.71

Généralement, le modèle cinétique le mieux adapté peut être sélectionné sur la base de la valeur du coefficient de corrélation R^2 de la régression linéaire, ainsi que sur la valeur de $Q_{e(\text{cal})}$. Selon la littérature, la cinétique d'adsorption est mieux représentée par un modèle de pseudo-second ordre pour les colorants cationiques et anioniques. AKLMA *et al.* (2016) ont étudié l'utilisation d'un charbon préparé à base des coquilles de pistache et activé avec d'acide sulfurique pour l'adsorption de quelques colorants cationiques (Bleu de méthylène et Vert brillant). Ils ont constaté que les valeurs de R^2 du modèle de pseudo-premier ordre étaient de 0.9847 et 0.9746 pour le Bleu de méthylène et le Vert brillant, respectivement, tandis que ces coefficients étaient supérieurs à 0,99 avec le modèle de pseudo-second ordre pour les deux colorants. Les valeurs des $Q_{e(\text{cal})}$ du modèle de pseudo-premier ordre étaient de 131.079 et 51.676 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, loin aux valeurs expérimentales qui étaient de 205.42 et 149.00 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Bleu de méthylène et le Vert brillant respectivement par rapport aux valeurs proches calculées par le modèle de pseudo-second ordre qui étaient de 208.3333 et 136.99 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Bleu de méthylène et le Vert brillant respectivement indiquant la conformité du modèle de pseudo-second ordre. LAKSHMI *et al.* (2009) ont évalué l'adsorption d'un colorant anionique (Carmin d'indigo) par

la cendre de balle de riz. Ils ont constaté que les valeurs de la constante de vitesse du pseudo-premier ordre augmentaient de 0,0087 à 0,0122 min⁻¹ avec une concentration initiale de colorant croissante de 50 à 500 mg·L⁻¹, ce qui indique que le taux d'adsorption augmente avec une augmentation de la concentration initiale de colorant alors que les valeurs de R² étaient plus proches de l'unité pour le modèle de pseudo-second ordre que celles du modèle de pseudo-premier ordre.

Comme on peut le voir dans le tableau III.17, il existe une grande différence entre les valeurs de capacité d'adsorption expérimentale et calculée lorsque le modèle de pseudo-premier ordre a été appliqué. Cependant, la valeur R² élevée (>0,9999) obtenue avec la représentation linéaire t/Q_t en fonction de t, suggérant une cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre. De plus, le modèle cinétique de pseudo-second ordre est en bon accord avec la valeur de capacité d'adsorption expérimentale et calculée. Si la diffusion intra-particulaire est le mécanisme du processus d'adsorption, alors la représentation graphique de Q_t par rapport à t^{0,5} sera linéaire et si cette représentation passe par l'origine, le processus limitant la vitesse est uniquement dû à la diffusion intra-particulaire. Sinon, un autre mécanisme associé à la diffusion intraparticulaire est également impliqué (SHARMA et BHATTACHARYYA, 2005). Cependant, comme le montre la Figure III.61, le tracé n'est pas linéaire sur toute la plage de temps et peut être séparé en courbe multi-linéaires, illustrant le fait que plusieurs étapes ont été impliquées dans le processus d'adsorption.

III.4.2.7. Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le CAP

Les essais ont été réalisés entre 15°C et 45°C, dans des matras fermés contenant 100 mL d'une solution aqueuse de VBB à 20 mg·L⁻¹ et 0,04 g de charbon actif en poudre, sous agitation de 600 rpm à l'aide d'un barreau magnétique, pendant 60 minutes. La Figure III.62 montre l'évolution de la quantité extraite par un gramme de CAP en fonction de la température du milieu aqueux, lors de l'étude en batch du traitement.

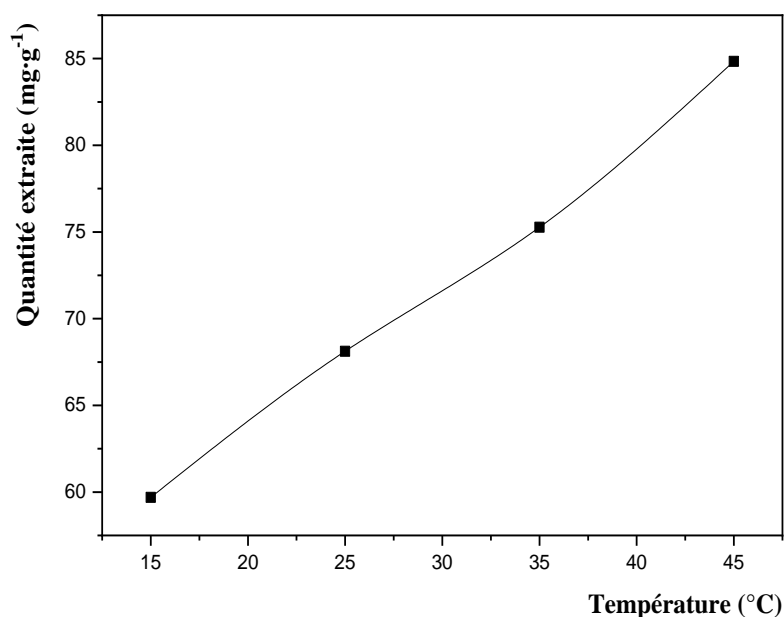


Fig. III.62 : Effet de la température sur l'adsorption du VBB par le CAP.

[$C=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m=0.04\text{g}$, $V=100\text{mL}$, $t=60\text{min}$, $v=600 \text{ rpm}$, $\text{pH}=5.49$]

La courbe de la Figure III.62 montre clairement que l'augmentation de la température de la solution favorise l'élimination du VBB par adsorption sur le CAP, ce qui indique qu'il s'agit bien d'un processus endothermique. L'augmentation de la température du système affecte la solubilité et le potentiel chimique du colorant (ASHRAF *et al.*, 2019 ; FRANCISCO *et al.*, 2016 ; PATEL *et al.*, 2016), elle augmente la mobilité des molécules de VBB et peut produire un effet de gonflement à l'intérieur de la structure interne du solide, ce qui permet aux molécules de colorant de pénétrer le plus loin possible (ENAIME *et al.*, 2017).

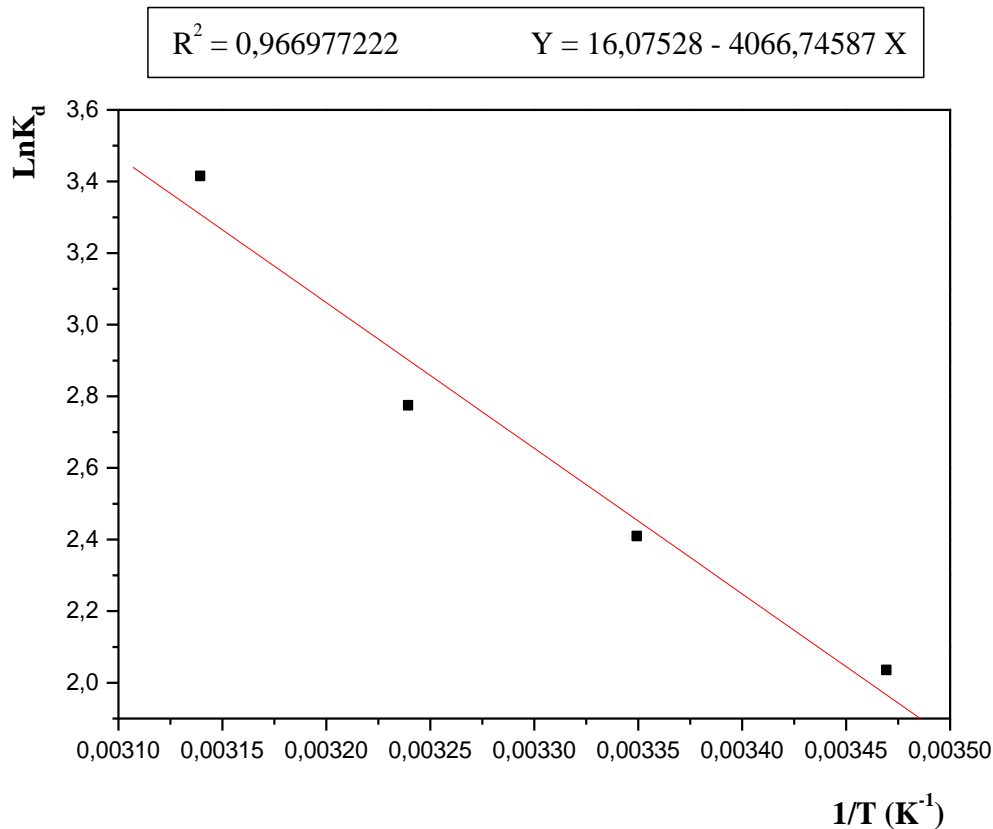


Fig. III.63 : Tracé de LnK_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VBB sur le CAP.

Le tracé de LnK_d en fonction de $1/T$ donne une ligne droite dont la pente est égale à $-\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\Delta S^\circ/R$. Les résultats obtenus pour l'entropie standard (ΔS°), l'enthalpie standard (ΔH°) et les enthalpies libres standards d'adsorption (ΔG°) calculées sont regroupées sur le Tableau III.18.

Tableau III.18: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du VBB sur le CAP.

T	LnK_d	ΔG° (Kj·mole ⁻¹)	ΔH° (Kj·mole ⁻¹)	ΔS° (j·mole ⁻¹)
288	2,031	-4,863	33,812	133,657
298	2,405	-5,958		
308	2,771	-7,096		
318	3,411	-9,018		

La valeur positive est inférieure à $50 \text{ KJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ de l'enthalpie standard (ΔH°) confirme que le processus d'adsorption du VBB par le CAP est endothermique provoqué par des interactions relativement faibles de l'ordre des forces de Van der Waals (interactions dipôle-dipôle, forces d'induction et de dispersion) caractéristiques d'un mécanisme de physisorption, tandis que la valeur positive de l'entropie (ΔS°) reflète l'augmentation du degré de liberté des molécules de VBB aux alentours de la surface du charbon actif. La condition générale d'une réaction spontanée est respectée par les valeurs négatives de ΔG° .

Conclusion

Cette partie du travail a montré que la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre sont des matériaux efficaces pour la rétention du *Victoria bleu basique*. Les doses optimales sont respectivement de 0.7, 0.25 et $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une concentration initiale en VBB de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'analyse du rendement de rétention avec la variation du pH montre une relation évidente entre ces deux entités. Ceci a permis d'en déduire un pH optimal de rétention situé autour de 6 pour les trois adsorbants. Elle laisse supposer la possibilité que des interactions de type électrostatique (attraction / répulsion), chimique se produisent lors de la rétention de colorant sur ces matériaux étudiés. Par ailleurs, l'étude des cinétiques indique que le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre serait de 40 minutes d'agitation pour la sciure de bois et le carton usagé et 60 minutes pour le charbon actif en poudre. Cette étude a également montré qu'une variation de 10°C de la température influence fortement l'adsorption du *Victoria bleu basique* sur les trois solides, et que leur processus de rétention est endothermique. Par ailleurs, les données numériques concernant les chaleurs de rétention indiquent que la chimisorption semble être le processus caractéristique de l'abattement du VBB par la sciure de bois, tandis que pour le carton usagé et le charbon actif en poudre, des interactions relativement faibles caractéristiques d'un mécanisme de physisorption sont mises en jeu, confirmées par des valeurs inférieures à $50 \text{ KJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ de l'enthalpie standard (ΔH°).

Concernant la modélisation de la sorption du *Victoria bleu basique* sur les trois supports d'origine naturelle. De tous les modèles cinétiques testés sur les données expérimentales, seule le modèle pseudo second ordre décrit la totalité de nos résultats. La vitesse globale d'adsorption sur la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre semble donc limitée par l'adsorption des molécules de VBB sur les sites actifs localisés aux surfaces des adsorbants étudiés. La diffusion vers les sites dans les pores des supports ne semble pas être un facteur

limitant, dans la mesure où le modèle de diffusion intraparticulaire ne s'applique pas sur la totalité de nos données. Cependant, cette étude montre que la sorption du colorant sur la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre s'accompagne d'une diffusion intraparticulaire et donc de la contribution de sites actifs à l'intérieur des pores surtout pour la sciure de bois et le charbon actif en poudre. Une fois les adsorbants sont mis en contact avec la solution de colorant, les sites de surface et les mésopores sont rapidement occupés par les cations de VBB, puis l'adsorption se poursuit et les molécules de colorant encore en solution migrent vers des micropores moins facilement accessibles. Les isothermes d'adsorption semblent être convenablement décrites par les isothermes de Langmuir et de Redlich-Peterson avec n très proche de 1 pour les trois sorbants.

III.5. ANALYSE DES SUPPORTS APRES ADSORPTION ET ETUDE COMPARATIVE DE LEUR PERFORMANCE

Cette partie présente, d'une part, les résultats de la caractérisation des supports après adsorption et, d'autre part, une brève étude comparative des performances des matériaux utilisés.

III.5.1. Caractérisation des supports après adsorption

III.5.1.1. Introduction

L'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption a permis, d'une part, de déterminer les quantités de VBB échangées entre la solution et les particules solides de la sciure de bois, du carton usagé et du charbon actif en poudre et, d'autre part, de proposer des mécanismes pouvant intervenir dans la sorption de colorant sur ces trois matériaux. Toutefois, pour mieux comprendre l'évolution du système adsorbant-adsorbat, déceler toutes modifications structurales et examiner les altérations morphologiques des solides, les résultats précédents issus des expériences de fixation doivent être confrontés à la caractérisation physico-chimique des poudres. Pour cela, les solides récupérés après contact avec les cations de VBB ont été caractérisés selon deux techniques : spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) et microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS).

III.5.1.2. Résultats

III.5.1.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le colorant *Victoria bleu basique* a une charge positive sur l'atome d'azote qui attire le couple d'électrons contenant un atome d'oxygène par interaction électrostatique. Une liaison secondaire peut être établie entre l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle de l'absorbant et l'atome d'azote du VBB, qui possède une paire d'électrons non partagée.

Les spectres infrarouges de la sciure de bois, du carton usagé et du charbon actif en poudre examinés avant et après adsorption de VBB sont présentés à la Figure III.64. Ces spectres montrent des variations dans les principaux domaines d'absorption des molécules de VBB :

Pour la sciure de bois :

- Une tendance à la disparition de la plupart des pics enregistrés avant adsorption. La diminution des intensités des pics caractéristiques aux groupements OH et C=O est due à la fixation des molécules de VBB sur ces groupes fonctionnels.
- L'apparition d'une nouvelle bande à $1585,2 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation dans le plan des liaisons N-H des groupements amides.

Pour le carton usagé :

- L'apparition d'une nouvelle bande moyenne à $1579,40 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons N-H.
- Diminution de l'intensité du pic enregistré à $1425,21 \text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la vibration de la liaison C-OH à cause de la fixation du colorant.
- L'apparition d'un nouveau pic moyen à $1358,61 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation (cisaillement) des radicaux CH_3 portés par les molécules de VBB.
- L'augmentation de l'intensité du pic enregistré à $1160,63 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation dans le plan de la liaison =C-H.
- La disparition du pic enregistré avant adsorption à $875,31 \text{ cm}^{-1}$ affectée à l'étirement C-O-C au niveau des liaisons glycosidiques β - (1-4).
- L'apparition de deux petits pics entre 750 et 800 cm^{-1} qui caractérisent la déformation hors du plan des liaisons =C-H dans les cycles aromatiques qui constituent le squelette du VBB.

Pour le charbon actif en poudre on remarque :

- Une diminution de l'intensité des pics caractéristiques des fonctions OH et C=O, cette différence peut être due à l'attraction entre les molécules de VBB et les sites actifs.
- Une apparition d'une nouvelle bande moyenne et large, caractéristique de la déformation hors du plan de la liaison >N-H

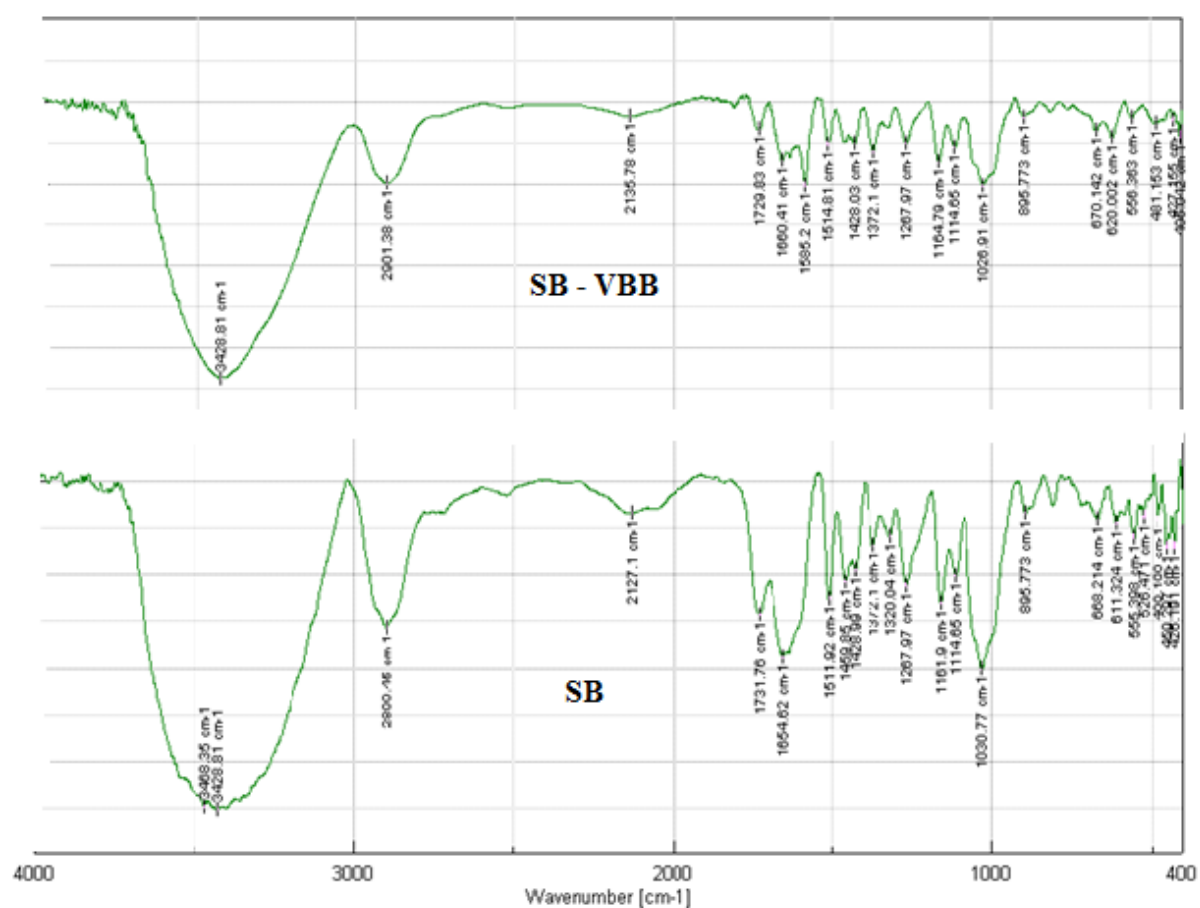


Fig. III.64.a : Spectres infrarouge de la sciure de bois avant (SB) et après adsorption (SB - VBB) de VBB.

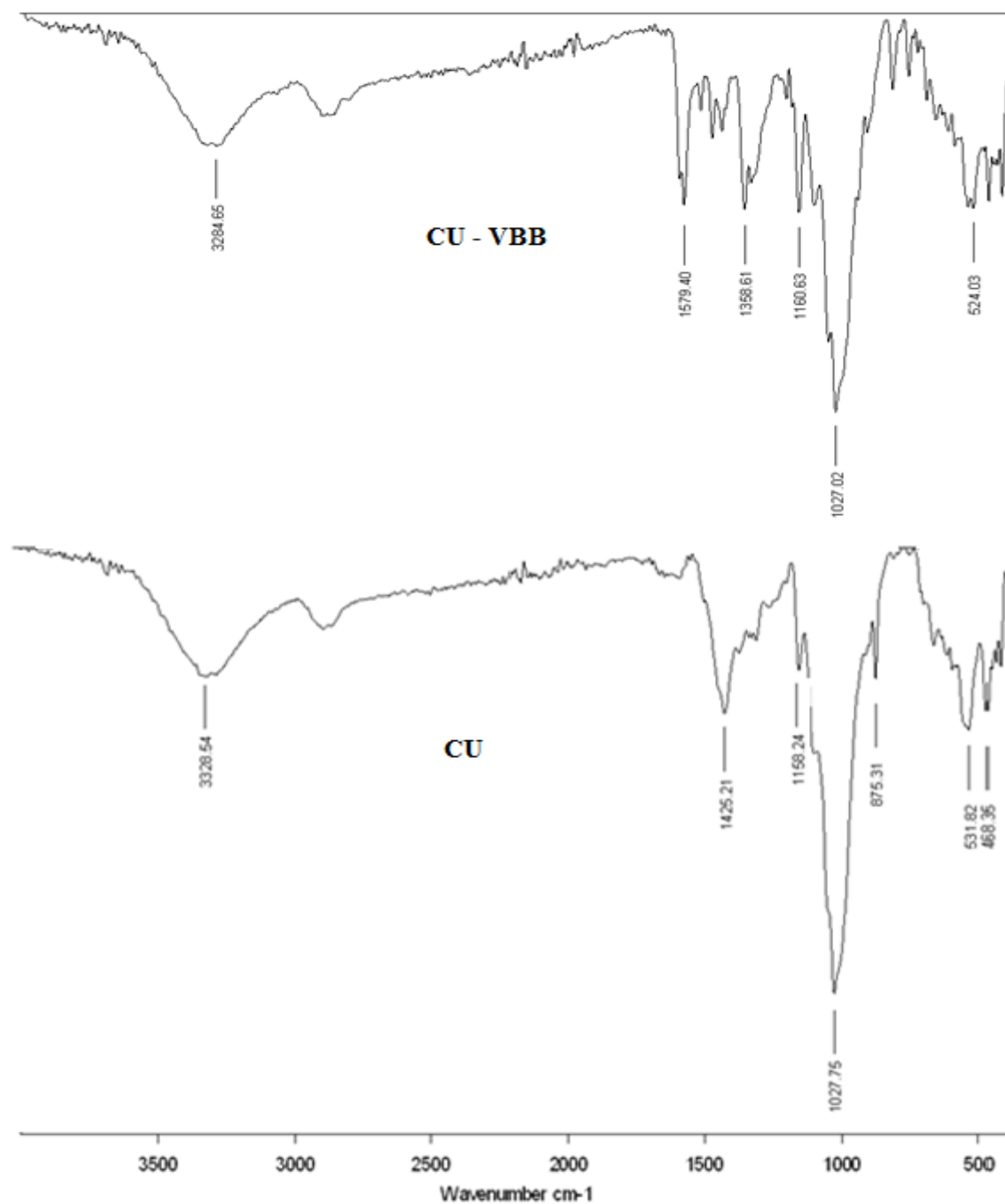


Fig. III.64.b : Spectres infrarouge du carton usagé avant (CU) et après adsorption (CU - VBB) de VBB.

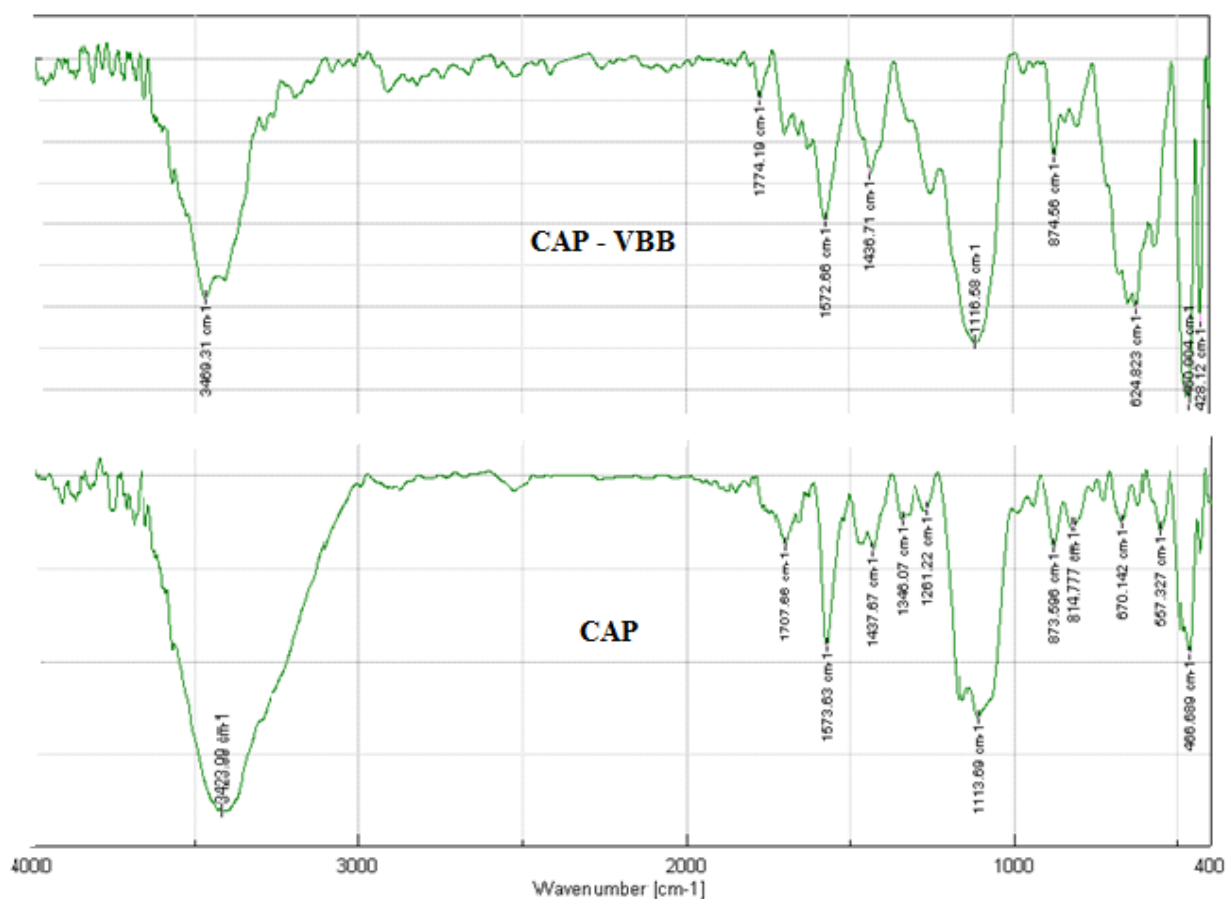


Fig. III.64.c : Spectres infrarouge du charbon actif en poudre avant (CAP) et après adsorption (CAP - VBB) de VBB.

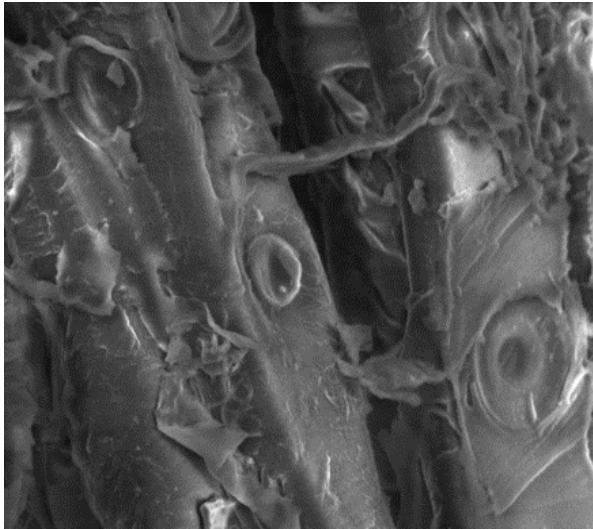
III.5.1.2.2. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

Les images MEB de la sciure de bois, du carton usagé, et du charbon actif en poudre avant et après l'adsorption sont illustrées aux Fig. III.65.a, III.65.b et III.65.c, respectivement. Après l'adsorption, la sciure de bois garde sa structure filamentaire observée avant adsorption avec une surface externe vierge. Les images MEB agrandies à 12000 x, 20000 x et 40000 x illustrées à la Figure III.65.a et qui correspondent à celles de la sciure de bois examinée après adsorption indiquent clairement que la fixation des molécules de colorant se fait uniquement à l'intérieur des cavités longitudinales connues sous le nom de trachéides, et que la SB présente une large surface inutile pour l'adsorption représentée dans les parois externes des cavités, ce qui justifie sa faible capacité de rétention qui est de l'ordre de $40,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ malgré sa surface relativement grande ($6,0894 \pm 0,1460 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) en comparant avec le carton usagé qui possède

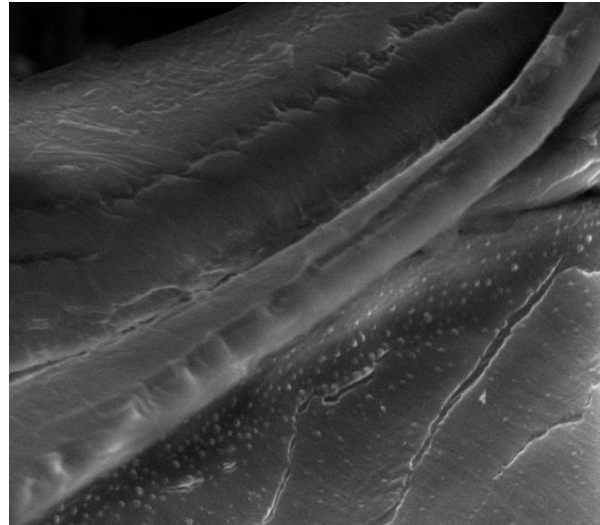
une grande capacité de rétention de $204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ par rapport à sa faible surface spécifique ($1,0192 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Les résultats indiquent aussi la fixation d'une couche ordonnée et uniforme d'agrégats de VBB sur les parois internes des micro tubes de la sciure de bois, ce qui confirme à nouveau le mécanisme d'adsorption mentionné dans les études ci-dessus. Même phénomène a été remarqué avec le charbon actif en poudre qui présente lui aussi une distribution homogène de très petits agrégats de molécules de VBB sur toute sa surface, de sorte qu'on ne peut pas distinguer entre les images MEB du CAP avant et après fixation de colorant, ce qui laisse la supposition d'un recouvrement par monocouche la plus probable.

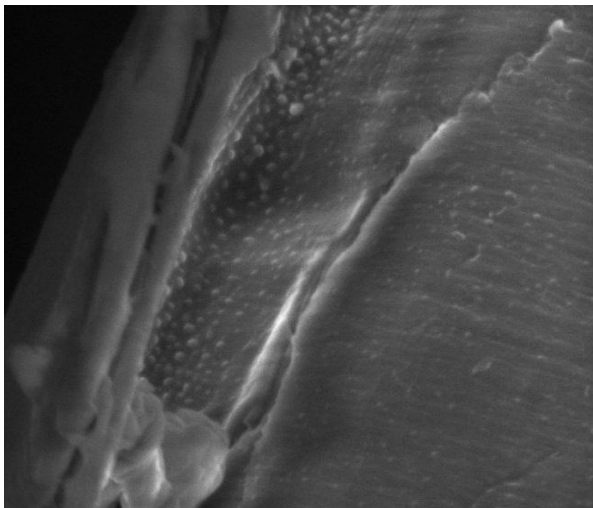
D'après l'image MEB agrandie à 10000 fois du carton usagé après adsorption, on peut dire que le mécanisme de la rétention sur le CU suit une distribution particulière qui reste à élucider, puisqu'on y remarque une agglomération de particules de VBB sur la fibre du carton usagé. Cette supposition est renforcée par les résultats de la thermodynamique, qui indiquent une augmentation de désordre ($\Delta S^\circ > 0$).



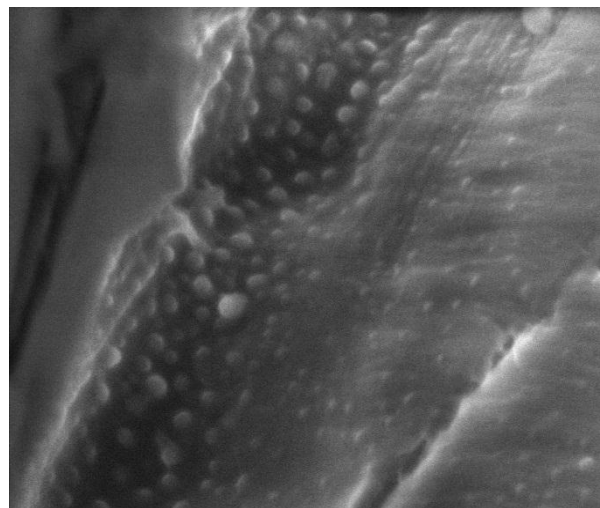
SB avant adsorption (G : x 5000)



SB après adsorption (G : x 12000)

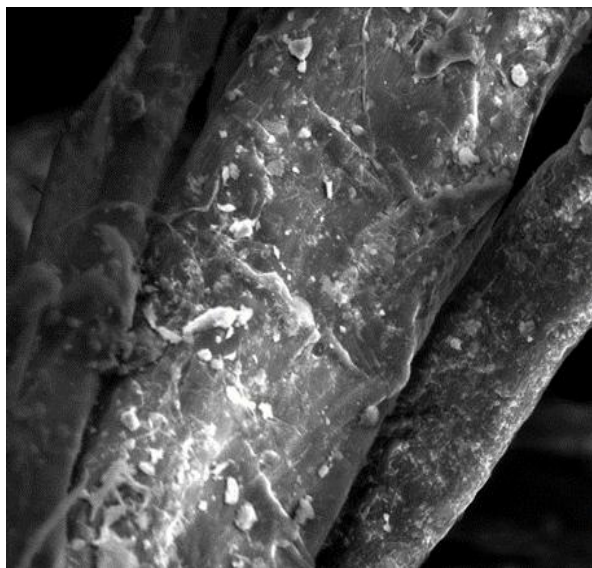


SB après adsorption (G : x 20000)

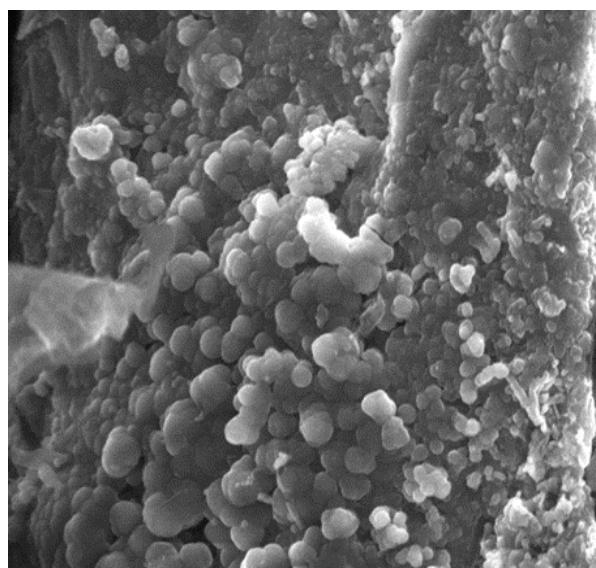


SB après adsorption (G : x 40000)

Fig. III.65.a : Observation M.E.B de SB avant et après adsorption du VBB.

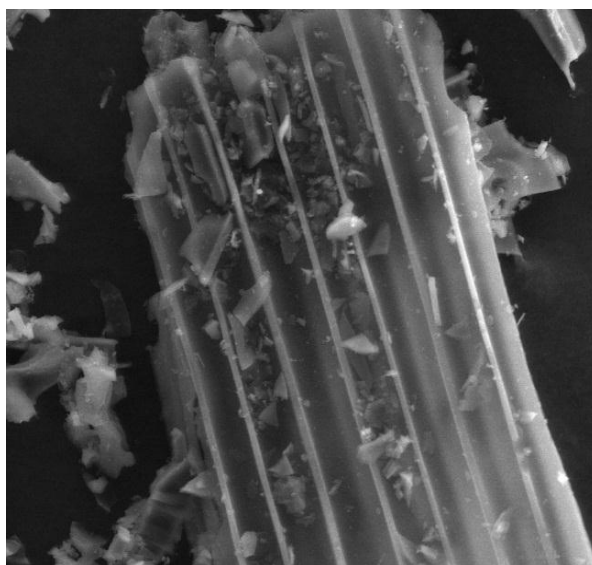


CU avant adsorption (G : x 5000)

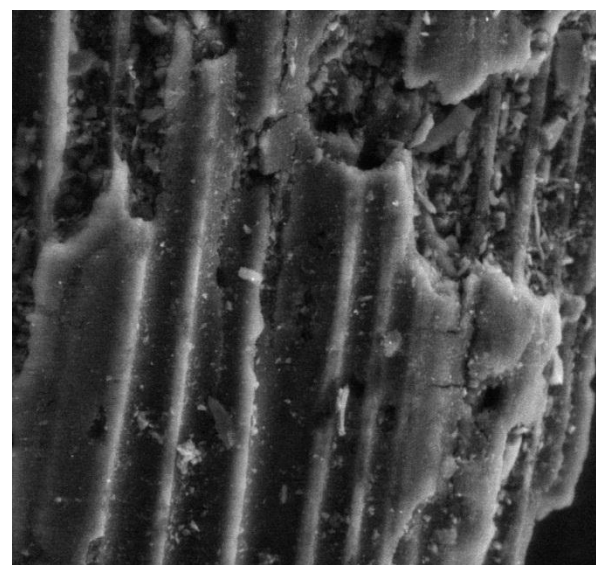


CU après adsorption (G : x 10000)

Fig. III.65.b : Observation M.E.B du CU avant et après adsorption du VBB.



CAP avant adsorption (G : x 1600)



CAP après adsorption (G : x 3000)

Fig. III.65.c : Observation M.E.B du CAP avant et après adsorption du VBB.

Les spectres EDS des trois matériaux étudiés après adsorption du VBB (Figure III.66.a, Figure III.66.b, et Figure III.66.c) indiquent tous l'apparition des pics de l'azote (N) et du chlore (Cl) à la place de ceux du magnésium (Mg) et/ou du calcium (Ca). À partir de ces Figures, nous pouvons conclure qu'il y a eu effectivement une réaction entre le colorant et les fonctions de surface de l'adsorbant.

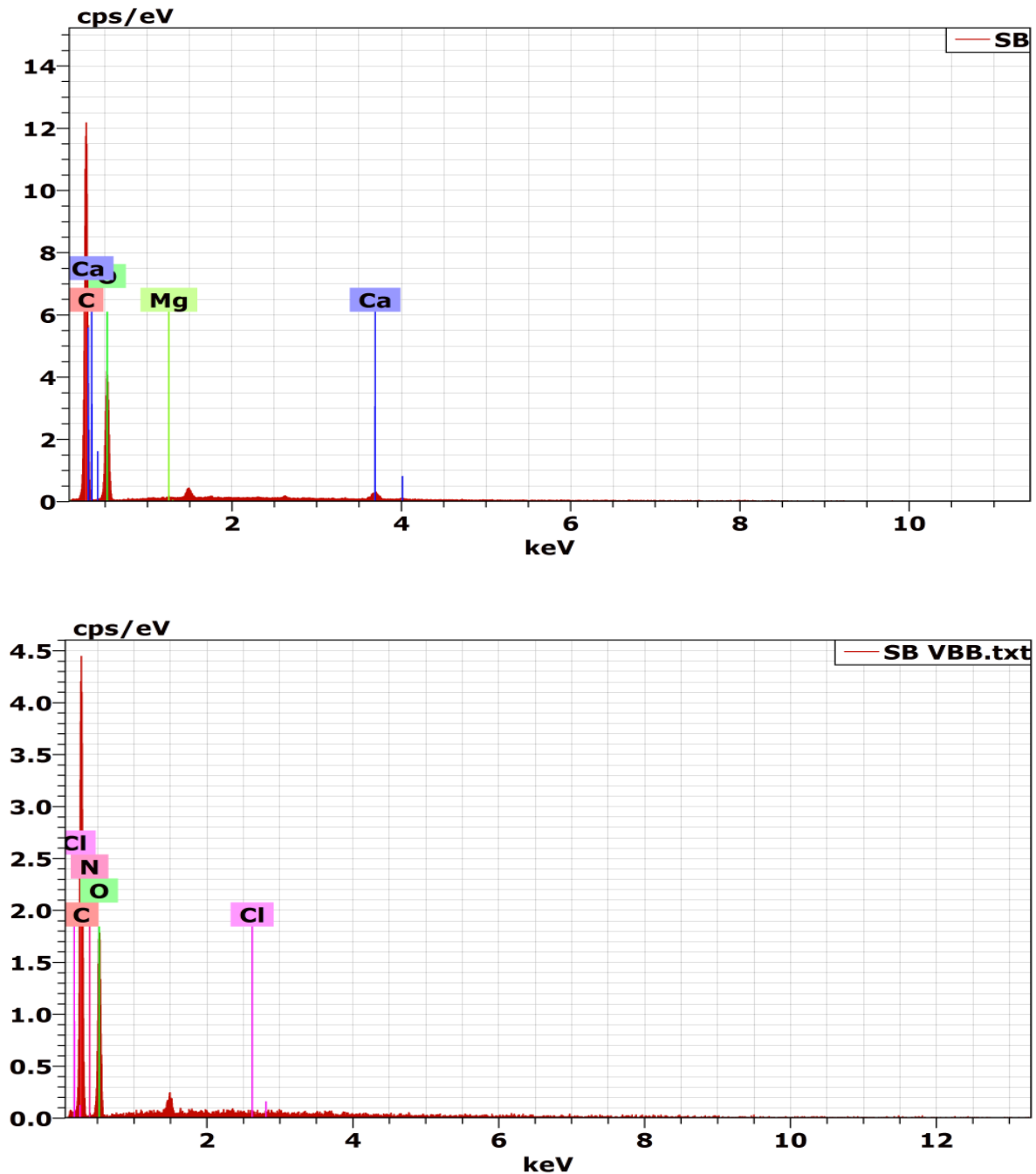
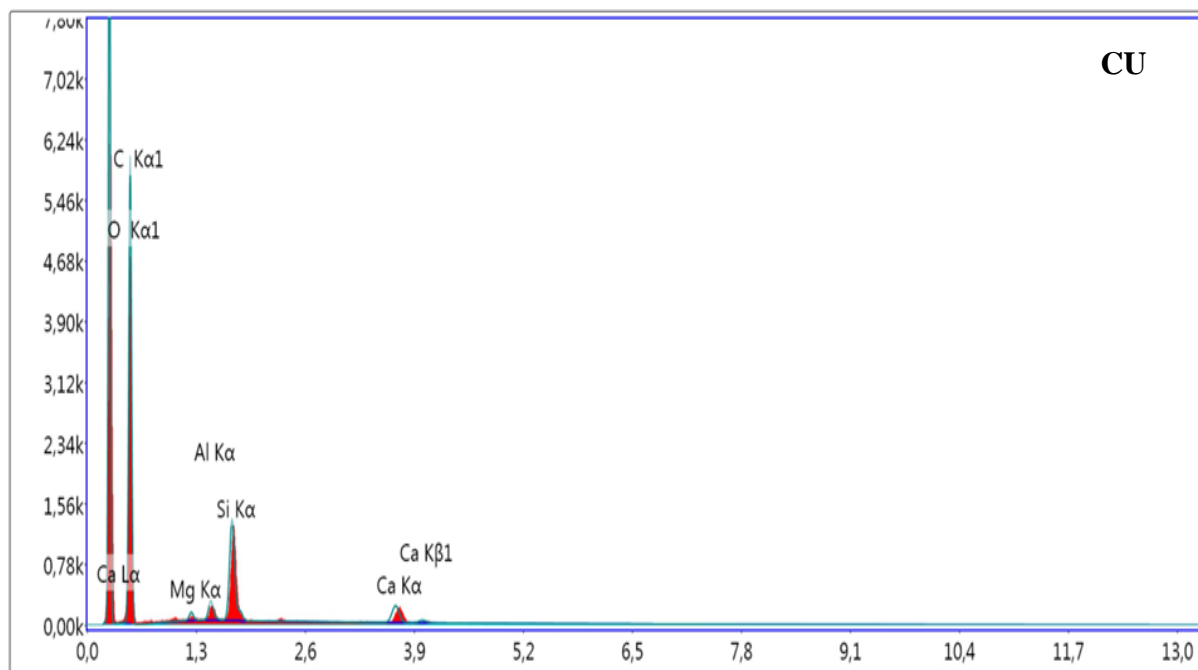
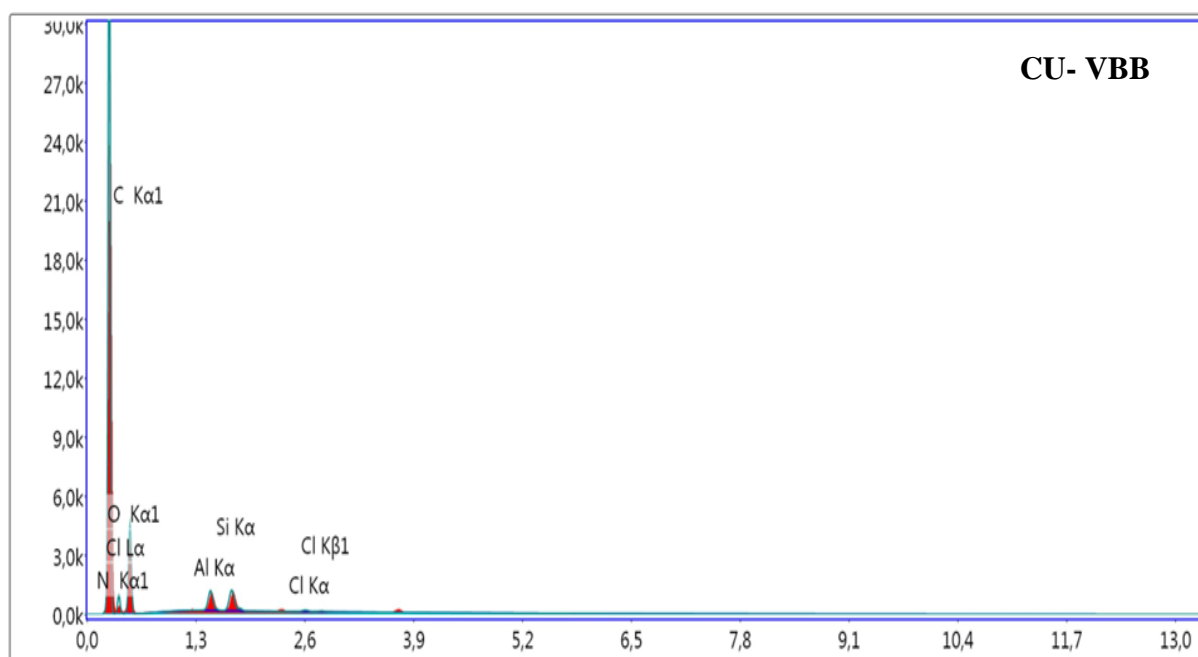


Fig. III.66.a : L'EDS global de la sciure de bois avant (SB) et après adsorption du VBB (SB-VBB).



Lsec: 30,0 0 Cnts 0,000 keV Dét: Octane Pro Dét



Lsec: 30,0 0 Cnts 0,000 keV Dét: Octane Pro Dét

Fig. III.66.b : L'EDS global du carton usagé avant (CU) et après adsorption du VBB (CU-VBB).

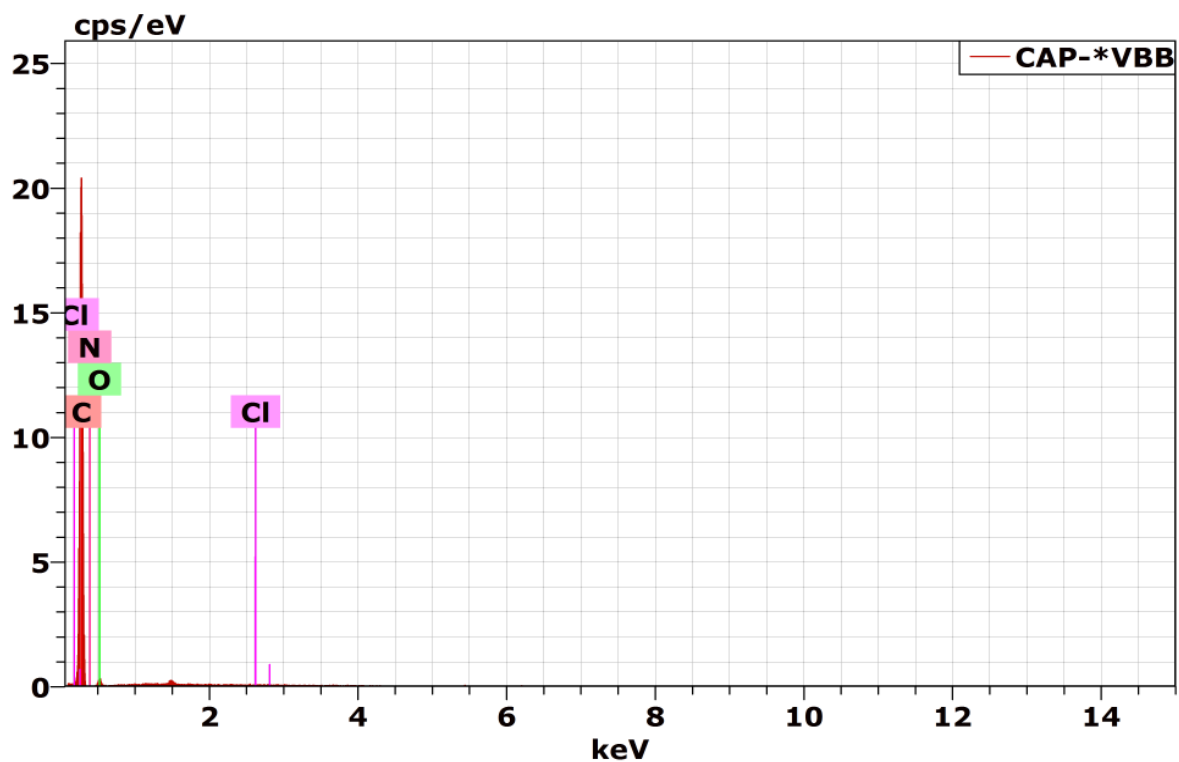
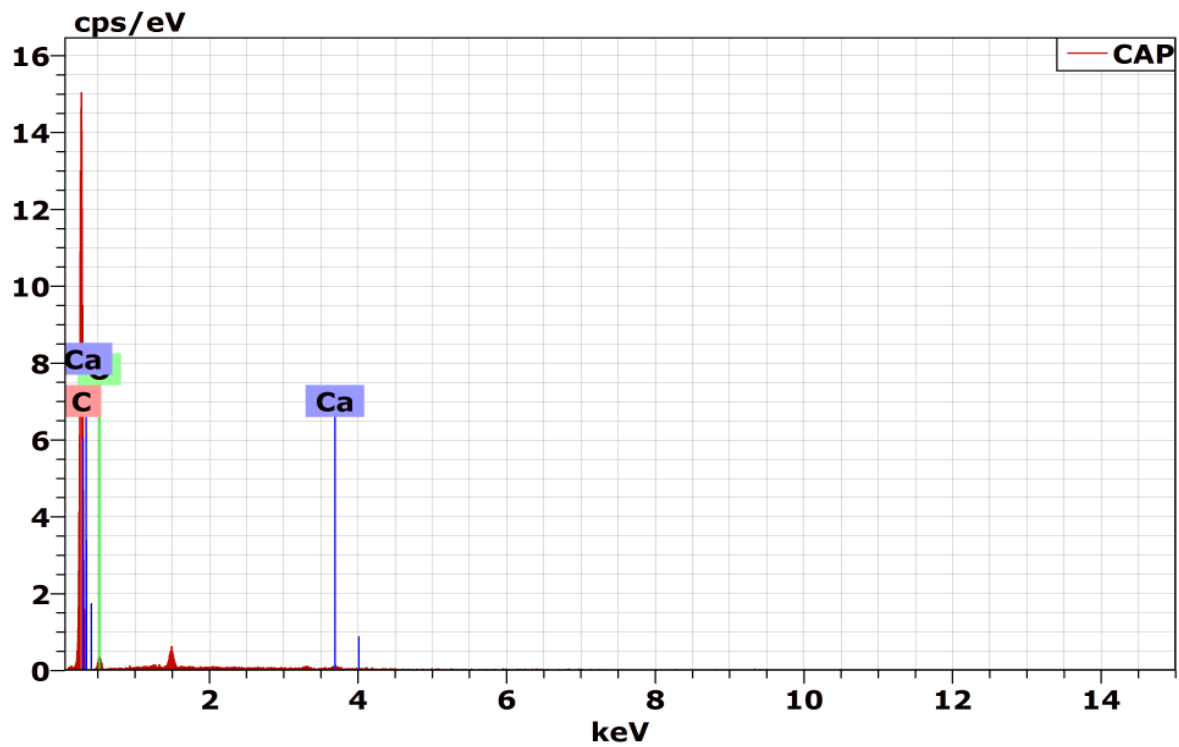


Fig. III.66.c : L'EDS global du charbon actif en poudre avant (CAP) et après adsorption du VBB (CAP-VBB).

III.5.2. Etude comparative des performances

III.5.2.1. Introduction

Les chapitres précédents ont révélé une variabilité des rendements d'adsorption selon les supports. Il serait donc intéressant de comparer les performances des différents adsorbants testés dans le présent travail. L'étude comparative prendra en compte la masse de l'adsorbant, l'influence du pH, le temps d'équilibre, et la capacité d'adsorption.

III.5.2.2. Résultats

III.5.2.2.1. Masse de l'adsorbant

La Figure III.68 présente le dosage pour un abattement de 93% de la coloration provoqué par le VBB. Les masses d'adsorbant nécessaires dans un volume d'un litre sont respectivement de 0.6, 0.25 et 0.3 g pour la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre. Il faut une masse de sciure de bois deux fois supérieure à celle du charbon actif en poudre pour atteindre le même taux d'abattement en colorant. L'ordre d'efficacité pour les trois supports peut être le suivant : carton usagé > charbon actif en poudre > sciure de bois.

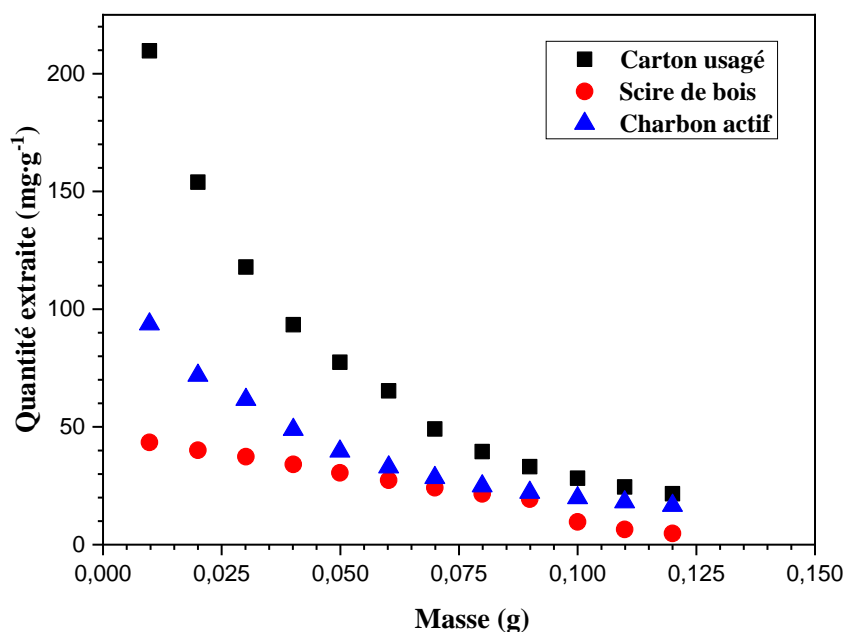


Fig. III.67 : Influence de la masse d'adsorbant ajoutée sur la capacité d'adsorption des trois solides.

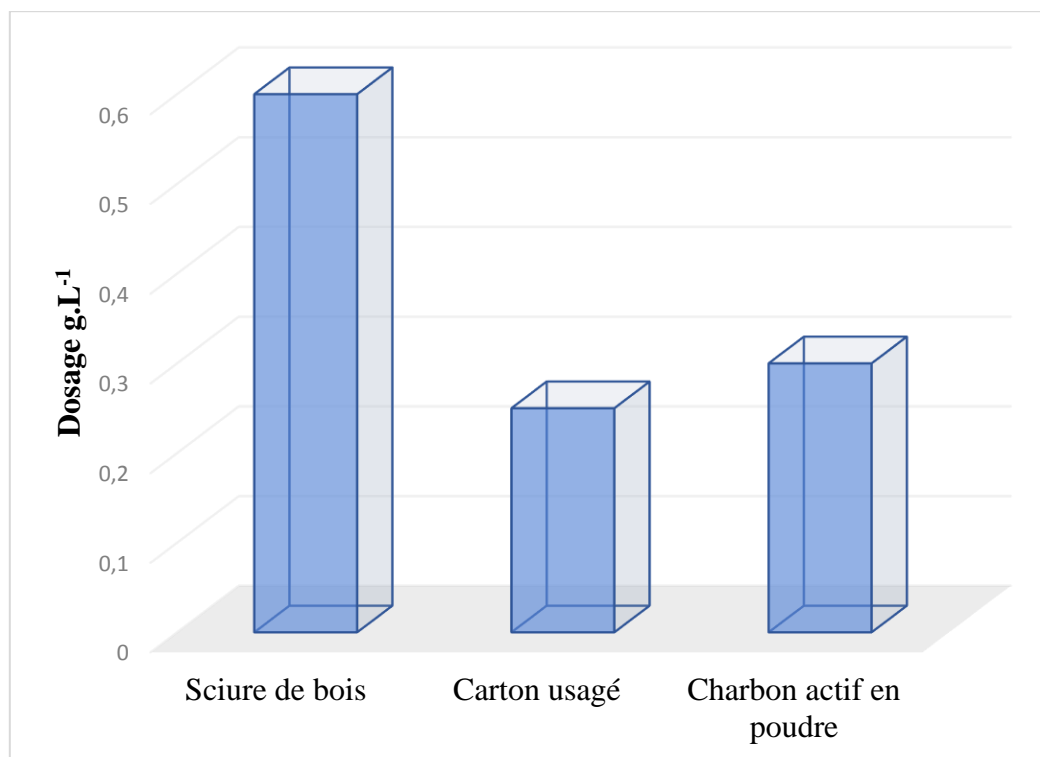


Fig. III.68 : Dosage de l'adsorbant pour un rendement de rétention de 93%.

III.5.2.2.2. pH

Les mesures ont révélé que la nature du milieu joue un rôle très important dans la fixation du colorant. La rétention maximale sur les trois supports correspond à un pH optimal de 6 (Figure III.70). Les efficacités de rétention E_R liées à ce pH, pour les trois adsorbants se présentent dans l'ordre suivant : E_R (sciure de bois) < E_R (charbon actif) < E_R (carton usagé).

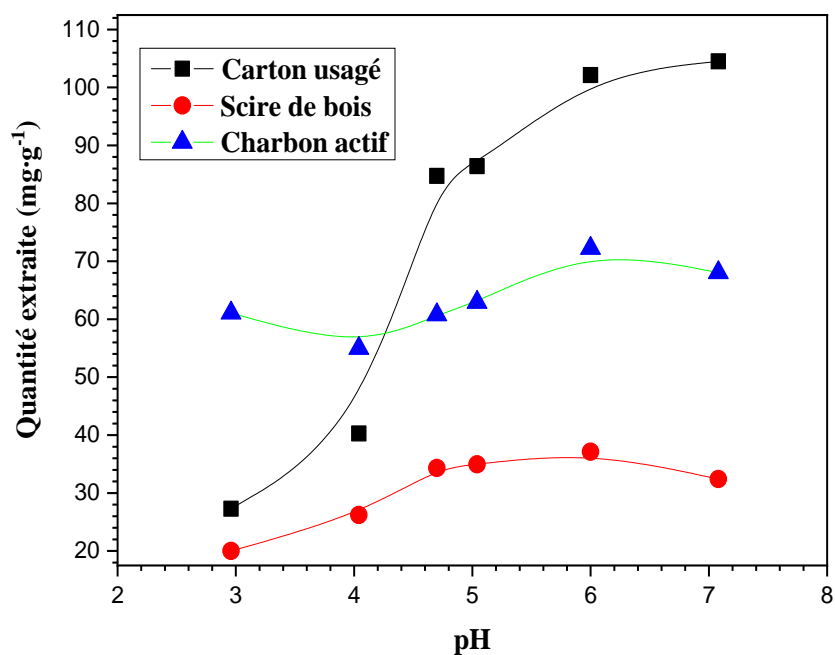


Fig. III.69 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption des trois adsorbants.

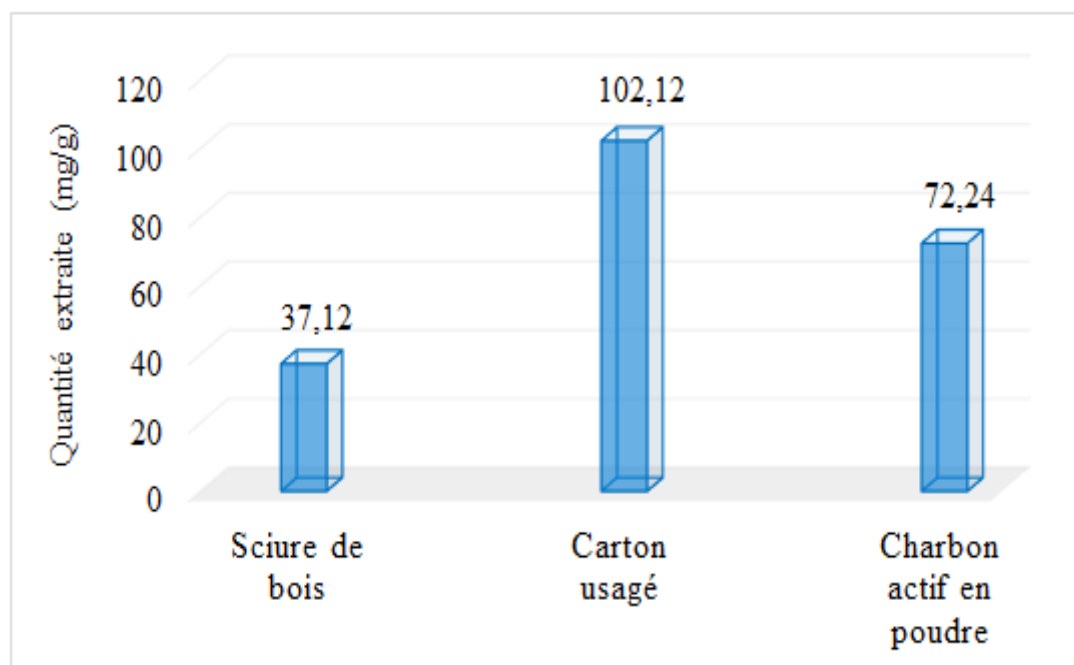


Fig. III.70 : Variation de la quantité extraite du VBB en fonction des supports à pH optimum de 6.

III.5.2.2.3. Temps d'équilibre et capacité d'adsorption

Les temps d'équilibre ont été répartis pour les différents dosages optimums selon la capacité d'adsorption (Figure III.72). Nous constatons un temps d'équilibre relativement plus court, dans le cas de la sciure de bois et le carton usagé : 40 minutes pour les deux cas. Ce temps est de 60 minutes pour le charbon actif en poudre. Par ailleurs, la comparaison des efficacités de rétention du VBB sur les différents adsorbants aux temps d'équilibre montre de façon générale une bonne adsorbabilité sur le carton usagé et le charbon actif en poudre avec une supériorité remarquable pour le CU qui nécessite un temps de contact plus court pour aboutir à une grande quantité de colorant retenue (67,85 mg·g⁻¹). La sciure de bois nécessite le même temps de contact pour atteindre l'équilibre mais avec une quantité de VBB retenue (28,251 mg·g⁻¹) relativement faible par rapport aux deux autres matériaux. Ce résultat est confirmé par le rapport quantité adsorbée/temps. Il est respectivement de 1,69625, 0,795166 et de 0,706275 mg·g⁻¹·min⁻¹ de VBB pour le carton usagé, le charbon actif en poudre et de la sciure de bois.

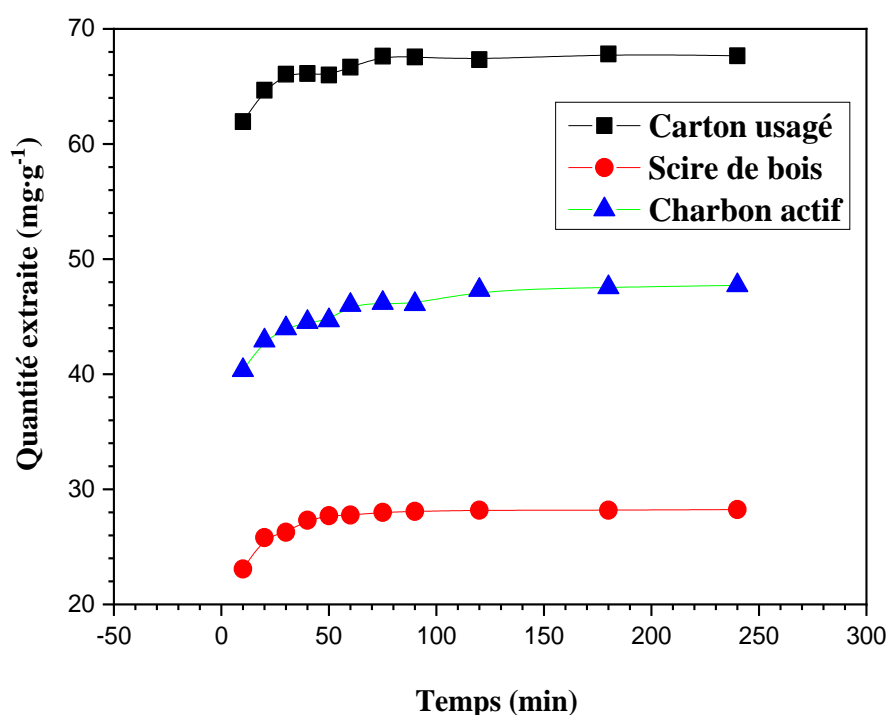


Fig. III.71 : Influence du Temps sur la capacité d'adsorption.

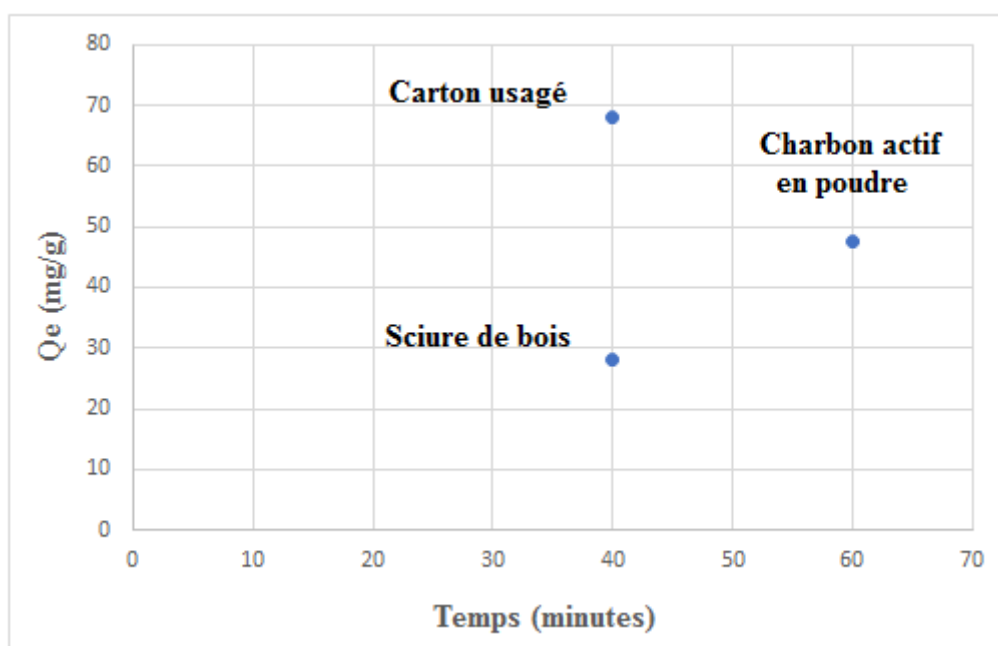


Fig. III.72 : Répartition des adsorbants en fonction du temps d'équilibre et de la capacité de rétention.

Les capacités maximums présentées à la Figure III.73 sont issues des données expérimentales et du traitement des isothermes par le formalisme de Langmuir, d'Elovich et de Redlich-Peterson. La capacité maximale obtenue expérimentalement pour le carton usagé est supérieure à celles des deux autres matériaux. Elle est de l'ordre de $204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de VBB. Cependant le charbon actif en poudre présente la moitié de cette quantité ($102 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) meilleur que la sciure de bois qui présente un cinquième de l'efficacité du carton ($40,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Les équations de Langmuir et Redlich-Peterson conviennent beaucoup mieux que celle d'Elovich pour correspondre à l'ensemble de résultats expérimentaux de l'adsorption de VBB sur les trois adsorbants étudiés, et cela grâce aux Q_m calculées très proches aux quantités enregistrées expérimentalement.

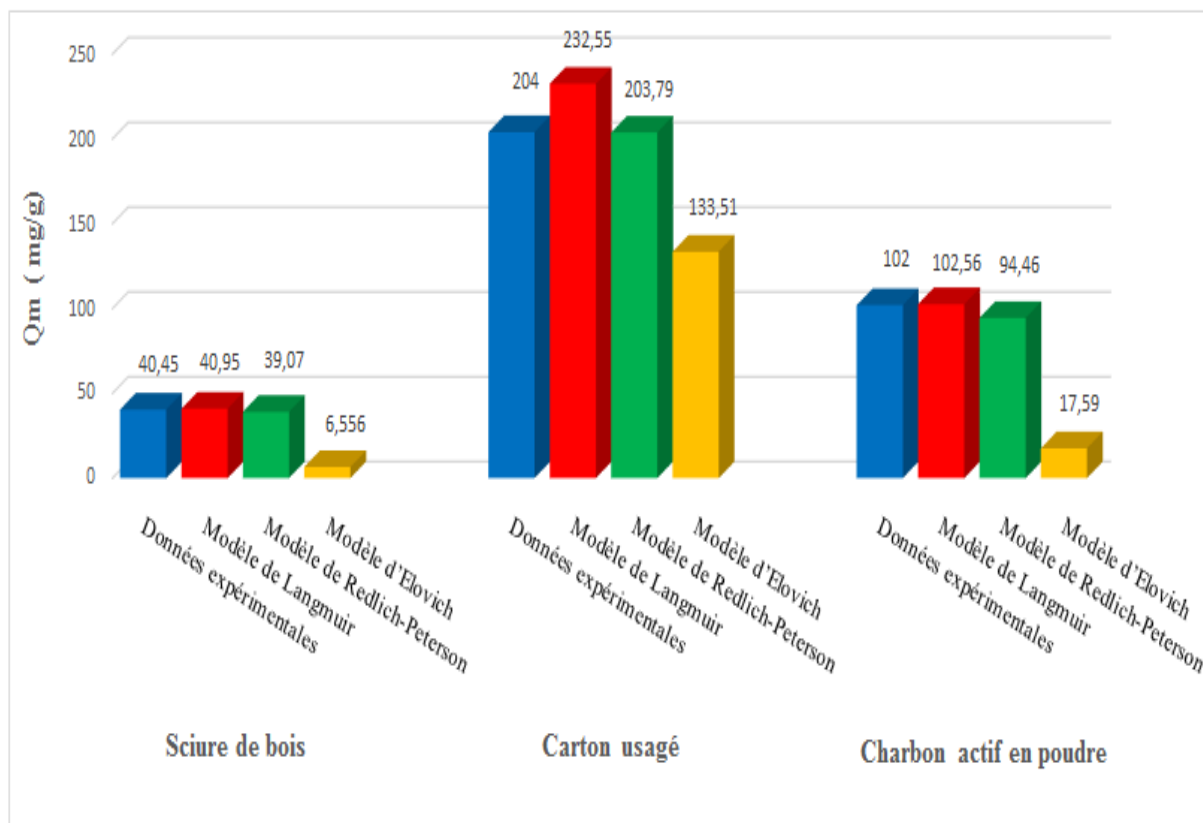


Fig. III.73 : Variation des capacités maximum d'adsorption des trois adsorbants étudiés.

L'étude comparative montre que les trois matériaux ayant servi de support de rétention du VBB ne présentent ni les mêmes capacités ni les mêmes efficacités. Le carton usagé semble être le meilleur adsorbant pour le colorant. En outre, la réactivité des trois matrices vis-à-vis des cations de VBB, en ce qui concerne la capacité de rétention (Figure III.67), est classée selon la séquence suivante : carton usagé > charbon actif en poudre > sciure de bois. On remarquera, que cette séquence est identique à celle déjà observée pour le pH et la capacité maximale adsorption. L'efficacité du carton usagé résulte probablement de sa composition chimique. En effet, il contient beaucoup plus de particules filamenteuses renfermant des groupements hydroxyles à la surface comparativement aux deux autres matériaux. Or l'analyse des adsorbants après adsorption par MEB montre une grande affinité entre le carton et le colorant, et la formation des agrégats de VBB à la surface de carton. De plus, la surface spécifique du carton est six fois inférieure à celle de la sciure de bois et plus de cinquante fois inférieure à celle du charbon actif en poudre. Normalement cette très grande variabilité de l'aire spécifique aurait une grande influence sur la répartition des sites actifs et donc sur la capacité de rétention du VBB comme l'ont constaté ADEYEMO *et al.* (2017) lors de leurs travaux sur l'adsorption des colorants par différents types d'argile. Mais dans notre cas, le classement des adsorbant

étudiés en fonction de leurs capacités d'adsorption est inversement proportionnel avec leurs surfaces spécifiques, cela peut être dû au nombre de sites actifs par unité de surface, puisque les images MEB de la sciure de bois après adsorption ont montré que les surfaces externes des micro tubes ne contribuent pas à la fixation du VBB ; et la réactivité des sites actifs portés par le support, puisque on assiste à une agglomération des agrégats de colorant sur les fibres de carton par rapport au charbon actif en poudre où les molécules de VBB sont complètement étalées sur toute la surface .

Un bon adsorbant se caractérise non seulement par une bonne capacité de rétention, mais aussi par un temps d'équilibre acceptable. De ce point de vue, la capacité d'adsorption sur le temps de réaction montre aussi un bon rapport pour le carton usagé. Il en est de même pour le rapport dose optimale / capacité de rétention. Ces rapports sont très intéressants surtout dans le cas d'une étude économique.

La comparaison des capacités d'adsorption des adsorbants utilisés dans cette étude avec celles d'autres adsorbants cités dans la littérature scientifique a été donnée sur le Tableau III.19. Les valeurs indiquées montrent que la capacité d'adsorption du carton usagé se place parmi les meilleures en matière de rétention des colorants basiques.

Tableau III.19: Comparaison des capacités d'adsorption de certains adsorbants pour l'élimination des colorants basiques à partir des solutions aqueuses.

Adsorbant	Colorant	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Référence
Coquille de noisette	Bleu de méthylène	76	FERRERO, 2007
Sciure de bois (SB) traitée par formaldéhyde	Vert malachite	27	GARG <i>et al.</i> , 2003
SB traitée par acide sulfurique	Vert malachite	60	GARG <i>et al.</i> , 2003
SB traitée par formaldéhyde	Bleu de méthylène	46	GARG <i>et al.</i> , 2004
SB traitée par acide sulfurique	Bleu de méthylène	52	GARG <i>et al.</i> , 2004
SB de sapin	Rouge basique 5	64	BELAID et KACHA, 2011
Sciure de bois brut	Chrysoïdine	36	ASHRAF <i>et al.</i> , 2019
Carton purifié (cellulose)	Rhodamine B	50	KANT <i>et al.</i> , 2014
Epinards géants	Bleu de méthylène	145	WARANUSANTIGUL <i>et al.</i> , 2003
Coton usagé	Safranine	240	MCKAY <i>et al.</i> , 1986
Charbon	Safranine	230	MCKAY <i>et al.</i> , 1986
Nanoparticules de ZnO	Victoria Bleu Basique	164	KATARIA <i>et al.</i> , 2016
Papier carton	Cristal violet	18,4	KANT <i>et al.</i> , 2014
SB de sapin	Victoria Bleu Basique	41	Présente étude
Carton usagé	Victoria Bleu Basique	204	Présente étude
Charbon actif en poudre	Victoria Bleu Basique	102	Présente étude

Conclusion

Cette partie du travail a permis d'une part de caractériser les supports après adsorption et d'autre part de faire une étude comparative des performances et des propriétés de rétention des adsorbants. L'analyse des supports à l'issue des tests d'adsorption en batch par MEB montre qu'aucune nouvelle structure n'a été formée au cours de la rétention du *Victoria bleu basique*. Les images MEB montrent aussi l'efficacité de chaque adsorbant, son affinité vis-à-vis les molécules de VBB et sa manière de fixation. Pour la sciure de bois et le charbon actif en poudre ces images indiquent la fixation d'une couche ordonnée et uniforme d'agrégats de VBB sur les parois de ces deux adsorbants, ce qui confirme la supposition d'un recouvrement par monocouche proposée. L'efficacité réduite de la sciure de bois par rapport aux deux autres adsorbants est justifiée aussi par les images MEB qui indiquent clairement que la fixation se fait uniquement à la surface interne des micro tubes. Pour le carton usagé, on peut dire le mécanisme de la rétention suit une distribution particulière, puisque les images MEB sont en désaccord avec les résultats de l'étude de modélisation et montrent une agglomération de particules de VBB sur la fibre du carton usagé. L'apparition de nouveaux pics EDS qui caractérisent la présence du VBB d'une part et de nouvelles bandes IR dues aux interactions colorant-adsorbant d'autre part, montre clairement la rétention du *Victoria bleu basique* par la SB, le CU et le CAP. L'efficacité de rétention des trois matrices vis-à-vis des cations de VBB se fait selon l'ordre carton usagé, charbon actif en poudre et sciure de bois. Cette étude montre que l'adsorption du colorant étudié est plus importante sur le carton usagé comparativement aux deux autres adsorbants. Le rapport capacité de rétention / temps d'équilibre est plus intéressant dans l'ordre pour le carton usagé, le charbon actif en poudre et la sciure de bois. De plus, la masse de support nécessaire pour l'abattement du VBB est moindre pour le carton usagé que pour les deux autres supports et enfin, il se présente comme un déchet ménager d'origine naturelle le plus abondant pour une utilisation à grande échelle dans le traitement des eaux colorées.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La présente étude avait pour objectif principal de tester la capacité de la sciure de bois et du carton ondulé usagé finement divisés pour l'adsorption du *Victoria bleu basique*, un colorant cationique susceptible d'être présent dans les eaux résiduaires de l'industrie textile. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus avec l'adsorbant universel, le charbon actif en poudre (CAP). Le choix de la sciure de bois et le carton usagé comme adsorbants est justifié par leur abondance dans l'environnement comme des déchets d'origine naturelle obtenus gratuitement, en vue de les valoriser.

Notre travail comporte trois volets. Le premier s'est axé sur l'adsorption du VBB sur la sciure de bois, dans le deuxième volet nous nous sommes intéressés à l'adsorption du VBB par le carton usagé. Tandis que, le troisième volet est destiné à l'adsorption du colorant sur le charbon actif en poudre, l'adsorbant de référence qui est très connu par ces qualités d'adsorption.

L'étude de l'adsorption du VBB, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux favorisant l'adsorption du colorant. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'adsorption dépend beaucoup du pH du milieu et qu'elle était favorisée par des pH proches du pH neutre. En revanche l'abaissement du pH du milieu, diminue notablement l'adsorption du VBB sur les trois adsorbants étudiés, suggérant qu'à un faible pH, l'adsorption pourrait être diminuée à cause d'un excès d'ions H^+ dans le milieu qui rentrent en compétition avec les molécules de colorant cationique sur les sites d'adsorption.

Concernant les essais de l'effet de la masse de l'adsorbant ajoutée sur l'adsorption, pour 100 mL d'une solution colorée de 20 mg/L, une masse de 0,07g, 0,025g et de 0,04g s'est révélée être suffisante pour éliminer la quasi-totalité de la couleur pour la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre respectivement.

Sous une température ambiante fixe égale à 25°C, les expériences d'adsorption ont permis de déterminer un temps d'équilibre court de 40 minutes pour la sciure de bois et le carton usagé par rapport au charbon actif en poudre qui nécessite un temps de 60 minutes pour atteindre l'équilibre. Cela peut nous donner une idée sur la structure de chaque adsorbant, et que le

charbon actif en poudre contient plus de micropores internes et par conséquent, plus de temps pour avoir l'équilibre. Elles ont également permis de savoir aussi par la suite que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adapté pour modéliser la cinétique d'adsorption des trois couples : VBB/SB, VBB/CU et VBB/CAP.

Les résultats des isothermes d'adsorption obtenus, montrent que la quantité maximale de VBB adsorbée par gramme d'adsorbant pour les trois cas est équivalente à environ 40,45 mg/g pour la sciure de bois, 204 mg/g pour le carton usagé et 102,55 mg/g pour le charbon actif en poudre. Ces capacités d'adsorption font des supports étudiés d'être des adsorbants de choix pour la rétention du colorant cationique présent dans les solutions aqueuses. La capacité d'adsorption du colorant est avérée importante bien sûr pour le carton usagé. Elle est deux fois plus grande que la capacité du CAP et cinq fois par rapport à la SB. Les capacités maximales d'adsorption de ces trois adsorbants dépendent fortement de la nature des groupements fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant. Les valeurs des surfaces spécifiques sont estimées à 1.01, 6.08 et 53.98 m²/g respectivement pour le carton usagé, la sciure de bois et le charbon actif en poudre. Malgré la faible surface spécifique présentée par le CU, il renferme des taux très élevés en fibres de cellulose. Ces fibres contiennent des fonctions superficielles comprenant de l'oxygène et peuvent jouer un rôle déterminant dans la rétention du VBB.

Les résultats des isothermes d'adsorption obtenus expérimentalement concordent avec ceux obtenus théoriquement par l'application de l'équation caractéristique du modèle de Langmuir avec de très grandes valeurs des coefficients de régression des droites obtenues ($R^2 > 0,98$ pour les trois adsorbants), ces raisons offrent l'avantage à ce modèle d'être le mieux adapté pour modéliser l'adsorption du VBB sur les trois supports solides étudiés, et impliquent la couverture de la surface de chaque adsorbant par une monocouche de molécules colorantes. Cette supposition est en accord avec les images MEB obtenues à l'issue des tests d'adsorption avec la sciure de bois et le charbon actif en poudre, et en désaccord avec celles obtenues avec le carton usagé où elles montrent une agglomération de particules de VBB sur la fibre du carton usagé.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption montre que le processus de sorption est endothermique pour les trois matrices, et il est très favorisé par l'augmentation de la température. Les valeurs de l'enthalpie standard (ΔH°) indiquent une adsorption de type physique pour les couples VBB/CU, VBB/CAP et chimique pour le couple VBB/SB.

La nature des groupes fonctionnels sur la surface joue un rôle non négligeable dans cette différence.

L'adsorption du VBB sur les supports solides a été confirmée d'une part par les spectres EDS qui enregistrent de nouveaux pics d'azote et de chlore qui caractérisent la molécule de VBB, et d'autre part, par les spectres IR des solides après adsorption qui montrent l'apparition de nouvelles bandes et disparition d'autres bandes dues aux interactions colorant-adsorbant :

Pour la sciure de bois :

- Une tendance à la disparition de la plupart des pics enregistrés avant adsorption. La diminution des intensités des pics caractéristiques aux groupements OH et C=O est due à la fixation des molécules de VBB sur ces groupes fonctionnels.
- L'apparition d'une nouvelle bande à $1585,2 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation dans le plan des liaisons N-H des groupements amides.

Pour le carton usagé :

- L'apparition d'une nouvelle bande moyenne à $1579,40 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des liaisons N-H.
- Diminution de l'intensité du pic enregistré à $1425,21 \text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la vibration de la liaison C-OH à cause de la fixation du colorant.
- La disparition du pic enregistré avant adsorption à $875,31 \text{ cm}^{-1}$ affectée à l'étirement C-O-C au niveau des liaisons glycosidiques β - (1-4).

Pour le charbon actif en poudre :

- Diminution de l'intensité des pics caractéristiques des fonctions OH et C=O, cette différence peut être due à l'attraction entre les molécules de VBB et les sites actifs.
- Apparition d'une nouvelle bande moyenne et large, caractéristique de la déformation hors du plan de la liaison >N-H

Tous les essais comparatifs réalisés avec le charbon actif en poudre montrent que l'efficacité de rétention des trois matrices vis-à-vis des cations de VBB se fait selon l'ordre carton usagé, charbon actif en poudre et sciure de bois, et que leurs capacités maximales d'adsorption dépendent non seulement des surfaces spécifiques qu'ils présentent, le cas qui existe entre la sciure de bois et le charbon actif en poudre, mais beaucoup plus de la nature des groupements

fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant, le cas qui existe entre le carton usagé et les deux autres supports.

Enfin, le choix de la sciure de bois et du carton usagé comme adsorbants a été dicté par leurs aspects économiques, environnementaux, et sociaux. Par ailleurs, cette étude a montré l'efficacité remarquable du carton ondulé en poudre pour la rétention des colorants cationiques et en particulier le *victoria bleu basique*. Son plus grand potentiel d'adsorption la rend apte d'être utilisée pour éliminer d'autres familles de colorants et molécules organiques polluantes. Son abondance en tant que déchet ménager d'origine naturelle gratuit diminue les coûts du processus d'élimination et offre l'avantage à ce matériau d'être testé à l'échelle industrielle pour le traitement de polluants organiques persistants et toxiques issus des rejets de l'industrie textile.

Au vu de tout ce qui précède, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour poursuivre l'optimisation de l'utilisation de ces matériaux. Il s'agira :

- De tester leurs performances dans l'élimination d'autres familles de colorants et d'autres catégories de molécules polluantes des eaux.
- D'étudier l'amélioration des performances rétentrices des adsorbants étudiés. Il pourrait être envisagé de procéder à un broyage plus poussé ou bien à un gonflement chimique de la sciure de bois. Ces deux traitements permettraient d'augmenter d'une part la surface spécifique et d'autre part de faciliter l'accès aux groupements réactionnels cachés à l'intérieur des micro tubes du bois.
- De procéder à une application sur les eaux usées réelles à l'échelle de laboratoire afin d'appréhender les effets de compétition dues à la charge organique.
- D'effectuer des tests d'adsorption sur colonne à partir de la sélection d'une granularité optimale.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABBAS M. Et M. TRARI (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone. *Process Safety and Environ. Protec.*, 98, 424–436.
- ABDOU M. A, A.H. KONSOWA et M.E. OSSMAN (2008). Fuzzy-Based Simulation Model for Dechlorination of Industrial Waste Water. *J. of App. Sci. Res.*, Vol. 4, 178-187.
- ADEYEMO A., I.O. ADEOYE, O. S. BELLO (2015). Adsorption of dyes using different types of clay. *Rev. Applied Water Sci.*, 7, 543–568.
- ADEYEMO A.A., I. O. ADEOYE et O. S. BELLO (2017). Adsorption of dyes using different types of clay. *rev. Applied Water Sci.*, 7, 543–568.
- ADINEW B. (2012). Textile effluent treatment and decolorization techniques. *Rev. Chem.: Bulg. J. of Sci. Education*, 21, 434-456.
- AGARWAL O.P. (2006). *Synthetic organic chemistry*. Fourteenth edition, Krishna Prakshan Media (P) Ltd., Delhi, India, 565 p.
- AHMADM. A., S. AFANDIN, A. ADEGOKEK. et S. BELLOO (2015). Optimization and batch studies on adsorption of malachite green dye using rambutan seed activated carbon. *J. Of Desalination and Water Treatment*, 57, 21487–21511.
- AKL M.A., M.M. MOSTAFA et M.S.A. BASHANAINI (2016). Enhanced Removal of Some Cationic Dyes from Environmental Samples Using Sulphuric Acid Modified Pistachio Shells Derived Activated Carbon. *J. of Chromatography & Separation Techniques*, 7.
- Aljeboree A. M., A.F. Alkaim et A. H. Al-Dujaili (2014). *Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon*. *Desalination and Water Treatment*, 53, 3656–3667 p.
- AL-KDASI A., A. IDRIS, K. SAED et C.T. GUAN (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes. *Rev. Glob. Nest : the Int. J.*, 6, 222-230.

- ALLAOUI S., Z. ABOURA et M.L. BENZEGGAGH (2003). *Etude et modélisation du comportement élastique d'une structure sandwich de type carton ondule*. 13èmes Journées nationales sur les composites (JNC13), Strasbourg, France. 1027-1036 p.
- ALLAOUI S., Z. ABOURA, M.L. BENZEGGAGH, N. TALBI et R. AYAD (2005). *Modélisation analytique et numérique de structures sandwich de type carton ondulé*. 17ème Congrès Français de Mécanique, Troyes, France. 1046 p.
- ALLEN S. J., G. MCKAY, et K.Y.H. KHADER (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environ. Pollut.*, 56, 39–50.
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 101-109.
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 101-109.
- AMETA R., D. SHARMA et M. ORDIA (2013). *Use of advanced oxidation technology for removal of azure b*. *Acta Chimica & Pharmaceutica Indica*, 3, 94-100.
- ANNADURAI G. et J.F. LEE (2008). Equilibrium studies on the adsorption of acid dye into chitin. *J. Environ. Chem. Lett.*, 6, 77-81.
- ANNADURAI G., R. JUANG, et D. LEE (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mater.*, 92, 263–274.
- ANSARI R. et B. SEYGHALI (2013). Application of wood sawdust modified with cationic surfactants for efficient removal of acidic dyes from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies. *J. of Eur. Chem. Bull.*, 7, 499-506.
- ANSELME C. et E.P. JACOBS (1996). *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill, New York, 401-1087 p.
- ARIYANTO E. (2009). Adsorption malachite green on natural zeolite. *J. Reaktor.*, 12, 161-165.

- AROCKIARAJ I. et V. RENUGA (2016). *Sorption kinetics and dynamic studies of basic dye by lowcostnanoporous activated carbon derived from Ipomoea Carnea stem waste by sulphate process*. *Front Nanosci, Nanotech* 2.
- ARRIS S. (2008). *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales*. Thèse de doctorat, université de Constantine, Algérie.
- ASHRAF M.W., N. ABULIBDEH et A SALAM (2019). Adsorption Studies of Textile Dye (Chrysoïdine) from Aqueous Solutions Using Activated Sawdust. *Inter. J. of Chem. Eng.*, 2019, 8.
- ASHRAFM W., N. ABULIBDEH et A. SALAM (2019). Adsorption Studies of Textile Dye (Chrysoïdine) from Aqueous Solutions Using Activated Sawdust. *Inter. J. of Chem. Eng.*, 1–8.
- ATA S., M. IMRANDIN, A. RASSOUL, I. QASIM, et I. ULMOHSIN (2012). Equilibrium, Thermodynamics, and Kinetic Sorption Studies for the Removal of Coomassie Brilliant Blue on Wheat Bran as a Low-Cost Adsorbent. *J. of Analyt. Methods in Chemistry*, 2012, 8.
- BA S., A. ALAGUI et M. HAJJAJI (2018). Retention and release of hexavalent and trivalent chromium by chitosan, olive stone activated carbon, and their blend. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, 25, 19585–19604.
- BABU B.R., A.K. PARANDE, S.A. KUMAR et S. U. BHANU (2011). Treatment of Dye Effluent by Electrochemical and Biological Processes. *Open J. of Safety Sci. and Tech.*, 2011, 12-18.
- BAHARATHIS S.K. et R.S. PERUMAL (2012). Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies on Adsorption of a Basic Dye by Citrullus Lanatus Rind. *Iran J. of Ener. & Environ.*, 3, 23-34
- BANSAL R.C., J.B. DONNET et F. STOECKLI (1988). *Active carbon*. Marcel Decker Inc., NewYork, USA, 482 p.

- BARKA N. (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté*. Thèse de doctorat, université Ibn Zohr. Agadir, Maroc.
- BATTAS A., A. E. GAIDOUMI, A. KSAKAS et A. KHERBECHE (2019). Adsorption Study for the Removal of Nitrate from Water Using Local Clay. *The Scientific World J.*, 1–10.
- BATTI A., N. TALBI, R. AYAD, Y. Q. GUO (2007). *Calcul d'une structure de type carton ondulé à l'aide d'une approche 3D coque homogénéisée*. 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 27-31 p.
- BAUDU M., P. LE CLOIREC et G. MARTIN (1989). Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse. *Chemical Eng.*, 41, 81-89.
- BAZRAFSHAN E., F.K. MOSTAFAPOUR, A.R. HOSSEINI, A.R. KHORSHID et A.H. MAHVI (2013). Decolorisation of reactive red 120 dye by using single-walled carbon. *J. of chem.*, 2013, 8.
- BELAID K.D. (2012). *Étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption des colorants de l'industrie textile sur différents adsorbants*. Thèse de doctorat, université Djillali Liabès, Sidi-Bel-Abbès, Algérie.
- BELAID K.D. et S. KACHA (2011). Etude cinétique etthermodynamique de l'adsorption d'un colorant basiquesur la sciure de bois. *Rev. Sci. Eau*, 24, 131-144.
- BELAID K.D., S. KACHA (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Rev. Des Sci. de L'eau*, 24, 131.
- BELAID K.D., S. KACHA, M. KAMECHE et Z. DERRICHE (2013). Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *J. Env Chem. Eng.*, 1, 496-503.
- BEN MANSOUR H., O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L. CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI (2011). Les colorants textiles sources de contamination de

l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev. des sci. de l'eau*, 24, 209-238.

- BERCHE P. (2007). *Une histoire des microbes*. Éditions John Libbey Eurotext, France, 29 p.
- BIELECKI M., A. CHMIELEWSKA-WURCH, T. DAMIĘCKI, B. PATALAN, M. SŁOMA et S. WOMIRŹDZIEBŁO (2011). *The general issues and the recommended standards for corrugated board and corrugated board packaging*. The Association of Polish Papermakers, Lod, Poland, 12-21 p.
- BOEHM H.P. (1966). *Chemical identification of surface groups, in Advances in Catalysis*. ELEYS D.D., PINES H., WEISZ Eds. Academic press News-York, 16, 179-274 p.
- BRASQUET C., J. OUSSY, E. SUBRENAT et P. LE CLOIREC (1996). Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics. *Environmental tech.*, 17, 1245-1252.
- BRUNELLE R.L. et K.R. CRAWFORD (2003). *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Charles C Thomas. Publisher, LTD, Springfield, Illinois, USA, 19 p.
- BRUNELLE R.L. et K.R. CRAWFORD (2003). *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Charles C Thomas. Publisher, LTD, USA, 16 p.
- BURTON C., V. JAOUEN et J. MARTINEZ (2007). *Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations*. Éditions Quæ, Versailles, France, 15 p.
- CALVET R. (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. Éditions France Agricole, Paris, France, 190-199 p.
- CARLIELL C.M., S.J. BARCLAY, N. NAIDOO, C.A. BUCKLEY, D.A. MULLHOLLAND et E. SENIOR (1995). Microbial Decolorization of a Reactive Azodye under Anaerobic Conditions. *Water SA.*, 21, 61-69.
- CARTY C., G. O'LEARYd et B MEANEY (1997). *Waste water treatment manuals: primary, secondary and tertiary treatment*. Environmental Protection Agency, Wexford, Ireland, 131 p.

- CAVET R. (2003). *Le sol - Propriétés et fonction* ; Tome 1 : Edition France Agricole.
- CERVANTES F.J., S.G. PAVLOSTATHIS et A.C. VAN HAANDEL (2006). *Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters: principles and application*. IWA Publishing, London, UK, 141-185 p.
- CHERAGHI E., E. AMERI et A. MOHEB (2015). Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. *Inter. J. Environ. Sci. Technol.*, 12, 2579–2592.
- CHEUNGW H., S. SZETOY et G. MCKAY (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *J. of Biores. Tech.*, 98, 2897–2904.
- CHIRON S., A. FERNANDEZ-ALBA, A. RODRIGUEZ et E. GARCIA-CALVO (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Res.*, 34, 366-377.
- CHITOUR C.E. (2004). *Physico-chimie des surfaces*. Office des Publications Universitaires (OPU), Ben Aknoun, Alger, Algérie, 464 p.
- CHOUDHARY B., et D. PAUL (2018). Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. *J. of Environ. Chem. Eng.*, 6, 2335–2343.
- CHRISTIE R.M. (2001). *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 213 p.
- CONSTANTINATZIA T.V. (2015). *Handbook of Food Processing*, Two Volume Set, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 608 p.
- COOKSON J.T. (1978). *Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption*. Handbook. Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLERBUSH F. Ann Arbor Science-USA, 7, 241-279 p.
- COOPER G.M. (1999). *La cellule une approche moléculaire*. DeBoeck université, Bruxelles, Belgique, 502-503 p.
- CORDA N.C. et M.S. KINI (2018). A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. *MATEC Web of Conferences*, 144, 02022.

- CRANK J. (1965). *The Mathematics of Diffusion*, 1st ed., Oxford Clarendon Press, London, 84.
- CRINI G. et P.M. BADOT (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses universitaires de Franche-Comté, Serlabo Technologies, France, 357 p.
- CRINI G. et P.M. BADOT (2010). *Sorption processes and pollution: conventional and non conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 216-217 p.
- CRINI G., et P.M. BADOT (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses universitaires de Franche-Comté, France, 278 p.
- CRINI G., P.M. BADOT et E. GUIBAL (2009). *Chitine et chitosane du biopolymère à l'application*. Presses universitaires de Franche-Comté, France, 308 p.
- DAHLIA M. et A. EL MAGHRABY (2013). Evaluation of non-viable biomass of *Laurencia papillosa* for decolorization of dye waste water. *Afr. J. of Biotech.*, 12, 2215-2223.
- DANDEKAR A., R.T.K. BAKER et M.A. VANNICE (1998). Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *J. of Carbon*, 36, 1821–1831.
- DAS S.K., J. BHOWAL, A.R. DAS, et A.K. GUHA (2006). Adsorption Behavior of Rhodamine B on *Rhizopus oryzae* Biomass. *Langmuir*, 22, 7265–7272.
- DE LAAT J. (1988), *Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grain – Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation*. Thèse de l'université de Poitiers, France.
- DEMCHENKO A.P. (2010). *Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology I: fundamentals and molecular design*. Springer series on fluorescence, 8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 156-158 p.

- DEMİRBAŞ O., M. ALKAN et M. DOĞAN (2002). The Removal of Victoria Blue from Aqueous Solution by Adsorption on a Low-Cost Material. *J. of Adsorption*, 8, 341–349.
- DEMİRBAŞ O., M. ALKAN et M. DOĞAN (2002). The Removal of Victoria Blue from Aqueous Solution by Adsorption on a Low-Cost Material. *Adsorption*, 341–349.
- DENIS C. (2011). *Nouveau traité de fontainerie : le transport et la distribution de l'eau : le cas Parisien*. Groupe Eyrolles, Paris, France, 23 p.
- DERBYSHIRE F., M. JAGTOYENAN, R. DREWS, A. RAO, I. MARTIN-GULLON et E.A. GRULKE (2001). *Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York, USA, 27, 1 p.
- DOBLE M. et A. KUMAR (2005). *Biotreatment of industrial effluents*. Elsevier, Burlington, USA, 19-38, 126 p.
- DOĞAN M., Y. TURHAN, M. ALKAN, H. NAMLI, P. TURAN, et Ö. DEMİRBAŞ, (2008). Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination*, 230, 248–268.
- DOKE K.M., A. CHAVAN, R. NALAWADE et E.M. KHAN (2013). Kinetics and equilibrium isotherm for adsorption of basic blue 9 dye onto activated charcoal prepared from bhagar seed husk. *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 374-383.
- DRECHSEL P., C.A. SCOTT, L. RASCHID-SALLY, M. REDWOOD et A. BAHRI (2011). *L'irrigation avec des eaux usées et la santé*. Presses de l'université du Québec, Canada, 170-171 p.
- DUBININ M.M. (1955). *Surface and porosity of adsorbents*, UspekkiKhim, 24, 3 p.
- DUMITRIU S. (2005). *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. Second edition, Marcel Dekker, New York, 995-1034 p.
- DUNN J.D. (2008). *Detection and characterization of multiply-charged ink dyes by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry with 2-(4-Hydroxyphenylazo)-*

- benzoic acid and diammonium hydrogen citrate*. ProQuest LLC, Eisenhower Parkway, 1-3 p.
- EAGLESON M. (1993). *Concise encyclopedia chemistry*. Walter de Gruyter and CO., D-10785 Berlin, Germany, 527 p.
 - EL QADA E.N., S.J. ALLEN, G.M. WALKER (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.*, 135, 174–184.
 - EL-MAGHRABY A. et H.A. EL DEEB (2011). Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using rice hulls. *Global NEST J.*, 13, 90-98.
 - EL-SAYED G.O., T.Y. MOHAMMED et O.E. EL-SAYED (2011). Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Sugar Can Stalks. *Advances in Applied Sci. Res.*, 2, 283-290.
 - ENAIME G., K. ENNACIRI, A. OUNAS, A. BAÇAOUÏ, M. SEFFEN, T. SELMI et A. YAACOUBI (2017). Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: Application to Indigo carmine adsorption. *J. of Mater. And Environ Sci*, 8, 4125-4137.
 - ERKURT H.A. (2010). *Biodegradation of azo dyes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 40 p.
 - ETIM U.J., E. INAM, S.A. UMOREN et U.M. EDUOK (2013). Dye Removal from Aqueous Solution Using Coconut Coir Dust Extract-modified Polyvinyl alcohol: A Novel Adsorbent. *Inter. J. of Environ. and Bioenerg.*, 5, 62-79.
 - FAHMI M.R., C.Z.A. ABIDIN et N. R. RAHMAT (2011). *Characteristic of Colour and COD Removal of Azo Dye by Advanced Oxidation Process and Biological Treatment*. International Conference on Biotechnology and Environment Management, IPCBEE, 18, 13-18 p.
 - FERRERO F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.*, 142, 144-152.

- FERRO-GARCIA M.A., J. RIVERA-UTRILLA, I. BAUTISTA-TOLEDO et C. MORENO-CASTILLA (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14, 1880-1886.
- FRANCISCO J.E., J.C.M. CAJÉ, F.S. SEMAAN et W.F. PACHECO (2016). *Chemistry in Sustainability and Chemistry of Sustainability: Waste of use of Fishing Industry for Removal of Waste Textile Industry*. SM Anal Bioanal Technique, 1, 1005 p.
- GAMAL A.M., S.A. ABO FARHA, H.B. SALLAM, G.E.A. MAHMOUD et L.F.M. ISMAIL (2010). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of reactive dyes adsorption onto cotton fiber. *Nature and Sci.*, 8, 95-110.
- GARG V.K., M. AMITA, R. KUMAR et R. GUPTA (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *J. Of Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- GARG V.K., R. GUPTA, A.B. YADAV et R. KUMAR (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *J. Of Biores. Technol.*, 89, 121-124.
- GHANI W.A.W.A.K., A. MOHD, D. K. MAHMOUD, N. Z. REBITANIM, L. SANYANG et R.B. ZAINUDIN (2013). Adsorption of methylene blue on sawdust-derived biochar and its adsorption isotherms. *J. of Purity, Utility Reac. and Environ.*, 2, 34-50.
- GILES C.H., A.P. D'SILVA et I.A. EASTON (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *I. Theoretical. J Colloid Interface Sci*, 47, 755-765.
- GOMATHI PRIYA P., M.E. THENMOZHI (2018). Adsorption of reactive dye using entrapped nZVI. *Inter. J. of Chem. and Molecular Engin.*, 12, 268-273
- GRIBBLE G. W. (2010). *Heterocyclic scaffolds II: reactions and application of indoles*. Volume 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 33 p.
- GROSCLAUDE G. (1999). *L'eau : tome II, usages et polluants*. INRA, Paris, France, 154 p.

- Hadded A. et F. M'henni (2013). *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of date pits*. International Conference of Applied Research in Textile, CIRAT-5, 3 p.
- HADI A.G. (2013). Dye removal from colored textile wastewater using synthesized chitosan. *Inter. J. of Sci. and Tech.*, 4, 359-364.
- HALL K., L. EAGLETON, A. ACRIVOS, T. VERMEULEN (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 212–223.
- HALMUFARIJ R. (2013). Removal of Crystal Violet dye from aqueous solutions onto date palm leaf without the sharp spines: Adsorption and kinetic studies. *J. of American Sci.*, 9, 311-315.
- HAMMAMI S. (2008). *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar.
- HASHEMIAN S. (2011). Kinetic and thermodynamic of adsorption of methylene blue (MB) by CuFe₂O₄/rice bran composite. *Inter. J. of the Phys. Sci.*, 6, 6257-6267.
- HEATON A. (1994). *The chemical industry*. Second edition, Chapman and Hall, London, UK, 172-173 p.
- HITZ H. R., W. HUBER et R. H. REED (1978). The Adsorption of Dyes on Activated Sludge. *J. soc. dyers and colorists*, 94, 71-76.
- HO Y.S. (2004). *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. *Scientometrics*, 59, 171-177 p.
- HO Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. of Hazard. Mater.*, 136, 681–689.
- HO Y.S. et G. MCKAY (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.*, 76, 183-191.

- HO Y.S. et G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- HOLIK H. (2013). *Handbook of Paper and Board*. John Wiley & Sons, second, revised and Enlarged Edition, 1, 992 p.
- HUNGER K. (2003). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 660 p.
- JAWAD A.H., S. SABAR, M.A.M. ISHAK, L.D. WILSON, S.S. AHMAD NORRAHMA, M.K. TALARI et A.M. FARHAN (2017). Microwave-assisted preparation of mesoporous-activated carbon from coconut (*Cocos nucifera*) leaf by H₃PO₄ activation for methylene blue adsorption. *Chem. Eng. Communications*, 204, 1143–1156.
- JEBRANE M. (2009). *Fonctionnalisation chimique du bois par transesterification des esters d'enol*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France.
- JEDYNAK K., D. WIDEL et N. RĘDZIA (2019). *Removal of Rhodamine B (A Basic Dye) and Acid Yellow 17 (An Acidic Dye) from Aqueous Solutions by Ordered Mesoporous Carbon and Commercial Activated Carbon*. *Colloids Interfaces*, 3, 30 p.
- JIANG J. (2010). *Functional phthalocyanine molecular materials, structure and bonding*. 135, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2-4 p.
- JOHNSON A.W. (2003). *Invitation à la chimie organique*. Éditions De Boeck Université, Paris, France, 367 p.
- JOSEPH J.A. et N. XAVIER (2013). Equilibrium and kinetic studies of Methylene blue onto activated carbon prepared from *Crescentia cujete* fruit shell. *Nature and Science*, 11, 53-58 p.
- KANAWADE S.M. et R.W. GAIKWAD (2011). Removal of Dyes from Dye Effluent by Using Sugarcane Bagasse Ash as an Adsorbent. *Inter. J. of Chem Eng. and App.*, 2, 202-206.

- KANERVA L., P. ELSNER, J.E. WAHLBERG et H.I. MAIBACH (2000). *Handbook of occupational dermatology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 626 p.
- KANNAN N. et M.M. SUNDARAM (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*. 51, 25–40.
- KANT A., P. GAJJON et U. NADEEM (2014). Adsorption studies of rhodamine B from aqueous solution using lowcost material: equilibrium and kinetics studies. *Inter. J. Of Current Res.*, 6, 7790-7796.
- KANT A., PANMEIGAIJON et U. NADEEM (2014). Adsorption Equilibrium and Kinetics of Crystal Violet Dye from Aqueous Media on to Waste Material. *Chem. Sci. Rev. and Letters*, 3, 1-13.
- KATARIA N., V.K. GARG, M. JAIN et K. KADIRVELU (2016). Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Adv. Powder Technol.*, 27, 1180-1188.
- KAZAK O, A. TOR, I. AKIN et G. ARSLAN (2015). Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. *J. of Environ. Chem. Eng.* 3, 1654–1661.
- KHAN H., N. AHMAD, A. YASAR et R. SHAHID (2010). Advanced Oxidative Decolorization of Red Cl-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics. *Polish J. of Environ. Stud.*, 19, 83-92.
- KHAN T.A., V.V. SINGH et D. KUMAR (2004). Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on akashkinari coal. *J. of scient. & indust. res.*, 63, 355-364.
- KHANNA S.K., N.K. VERMA et B. KAPILA (2006). *Excel with objective questions in chemistry for competitive examinations*. Revised edition, Golden Bells, New Delhi, India, 598 p.

- KONSOWA A.H., M.E. OSSMAN, Y. CHEN et J.C. CRITTENDEN (2010). Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *J. of Hazard. Mater.*, 176, 181–185.
- KOSWOJO R., R.P. UTOMO, Y.H. JU, A. AYUCITRA, F.E. SOETAREDJO, J. SUNARSO, et S. ISMADJI (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Sci.*, 48, 81–86.
- KOSWOJO R., R.P. UTOMO, Y.H. JU, A. AYUCITRA, F.E. SOETAREDJO, J. SUNARSO, et S. ISMADJI (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Applied Clay Sci.*, 48, 81–86.
- KUMAR K.V. (2007). Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *J. Hazard. Mater.*, 142, 564-567.
- KURNIAWAN A., H. SUTIONO, N. INDRASWATI et S. ISMADJI (2012). Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of extended Langmuir model. *Chem. Eng. J.*, 189-190, 264–274.
- LACASSE K. et W. BAUMANN (2004). *Textile chemicals: environmental data and facts*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 492-493 p.
- LAGERGREN S. (1898). *Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe*. K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl., 24, 1-39.
- LAIRINI S., K. EL MAHTAL, Y. MIYAH, K. TANJI, S. GUISSI, S. BOUMCHITA et F. ZERROUQ (2017). The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. *J. of Mater. and Environ. Sci.*, 8, 3252-3261.
- LAKSHMI U. R., V.C. SRIVASTAVA, I.D. MALL, D.H. LATAYE (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. of Environ. Manag.*, 90, 710–720.

- LANDI S. (1998). *Textile conservator's manual*. Second edition, Elsevier Science Ltd, 14 p.
- LANGMUIR I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- LATEEF S.S. (2010). *Fast analysis of ink dyes using the Agilent 1290 Infinity LC System coupled to Agilent 6140 single quadrupole LC/MS System for forensic analysis of ink pens and markers*. Agilent Technologies, Inc., Bangalore, India, 10 p.
- LEACH R. H. et R. J. PIERCE (2007). *The printing ink manual*. Fifth Edition, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 201- 203 p.
- LEMAITRE C. (2012). *Mise en œuvre et emploi des matériaux de construction*. Éditions Eyrolles, Paris, France, 181-182 p.
- LOW K. S., C. K. LEE et K. K. TAN (1995). Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Biores. Tech.*, 52, 79-83.
- MAC DOUGALL D.B. (2002). *Colour in food: improving quality*. Woodhead publishing limited, Cambridge, England, 156-163 p.
- MAIERR S. et R. SCHUREM (2018). Transport properties and size exclusion effects in wide-pore superficially porous particles. *Chem. Eng. Sci.*, 185, 243–255.
- MALIK A. et E. GROHMANN (2012). *Environmental Protection Strategies for sustainable development*. Springer Science Business Media, Heidelberg London New York, 457 p.
- MASATAKA S. (1999). Analysis of Ballpoint Pen Inks by Field Desorption Mass Spectrometry. *J. Forensic Sci*, 6, 1204 - 1214.
- MATTSON J.S. et H.B. MARK (1971). *Activated carbon surface chemistry and adsorption from solution*. MerceL Dekker, Inc. New York, 237 p.
- MCKAY G. (1979). *Basic dye adsorption on activated carbon*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 12, 307-317 p.

- MCKAY G., G. RAMPRASAD et P. PRATAPAMOWLI (1986). Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.*, 29, 273-283.
- MCKAY G., M.S. OTTERBURN et A.G. SWEENEY (1980). The removal of colour from effluent using various adsorbents—IV. Silica: Equilibria and column studies. *Water Res.*, 14, 21–27.
- MILENKOVIC D.D., M.M. MILOSAVLJEVIC, A.D. MARINKOVIC, V.R. ĐOKIC, J.Z. MITROVIC et A.R. LJBOJIC (2013). Removal of copper (II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon. *Water S.A.*, 39, 515-522.
- MINCEA M., V. PATRULEA, A. NEGRULESCU, R. SZABO et V. OSTAFE (2013). Adsorption of Three Commercial Dyes onto Chitosan Beads Using Spectrophotometric Determination and a Multivariate Calibration Method. *J. of Water Resource and Protection*, 5, 446-457.
- MIRSAL I.A. (2008). *Soil pollution: origin, monitoring & remediation*. 2nd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 179 p.
- MODILAL M.R.D., R. MAGESH, V. KARTHIKEYAN, K. SIVAKUMAR, M. GOPINATH, C. MOHANAPRIYA, A.R. HANDRAN et N. DEVIVS (2013). A Comparative Study on the Adsorption of Methylene Blue Using Rice and Coconut Husk. *Res. J. of Pharmaceut., Biolog. and Chem. Sci.*, 4, 241-246.
- MOHAN D., K.P. SINGH et V.K. SINGH (2006). Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *J. of Hazard. Mater.*, 135, 280–295.
- MOURCHID G., I. MAGHRI, M. ELKOUALI, A. KENZ, M. TALBI et A. AMOUGAY (2013). Removal of Cationic Dye Methylene Blue onto Moroccan Clay. *Glob. J. of Sci. Frontier Res. Chem.*, 13, 22-30.
- MOURID E., M. LAKRAIMI, E. EL KHATTABI, L. BENAZIZ et M. BERRAHO (2017). Removal of Textile Dye Acid Green 1 from Wastewater by Activated Carbon. *J. of Mater. and Environ. Sci.*, 9, 3121-3130 p.

- MUCHANYEREYI N., N. TIREKWA, S. NYONI et M. MUPA (2017). Adsorption of Victoria Blue by Acid-Treated Maize Tassels. *Inter. J. of Chem. Tech. Res.*, 10, 638-649.
- NAMANE A., A. MEKARZIA, K. BENRACHEDI, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA et A. HELLAL (2005). Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *J. of hazard. Mater.*, 119, 189-194.
- NAMASIVAYA. M.C. et D. KAVITHA (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47–58.
- NARESH B., J. JAYDIP, B. PRABHAT et P. RAJKUMAR (2013). Recent Biological Technologies for Textile Effluent Treatment. *Inter. Res. J. of Biolog. Sci.*, 2, 77-82.
- NAVEED S. et I. BHATTI (2006). Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. *J. of Res. Sci.*, 17, 155-164.
- NAVI P. et F. HEGER (2005). *Comportement thermo-hydrromécanique du bois : applications technologiques et dans les structures*, première édition, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse, 22-31 p.
- NORDSTRAND T. (2003). *Basic testing and strength design of corrugated board and containers*. Division of Structural Mechanics, LTH, Lund University, Sweden.
- NUENGMATCHA P., R. MAHACHAI et S. CHANTHAI (2016). Adsorption Capacity of The As-Synthetic Graphene Oxide for The Removal of Alizarin Red S Dye from Aqueous Solution. *Orien. J. of Chem.*, 32, 1399–1410.
- OCDE (1998). *Vers un développement durable : indicateurs d'environnement*. Les éditions de l'OCDE, France, 47 p.
- OJEDOKUNA T. Et S. BELLOO (2016). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of Congo red dye using guava leaf-based activated carbon. *App. Water Sci.*, 7, 1965–1977.
- ÖZCAN A., E. MINE ÖNCÜ et A.S. ÖZCAN (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural

- sepiolite. *Colloids and Surfaces A. J. Physicochemical and Engineering Aspects*, 277, 90–97.
- PAGGA U.M. et K. TAEGER (1994). Development of a Method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge, *Water Res.*, 28, 1051-1057.
 - PATEL J.C., G.K. PATEL et H. S. PATEL (2016). Removal and decolorization Adsorption study of dye bearing textile effluents by Sulfinated Urea-Formaldehyde resin. *Adv. in App. Sci. Res.*, 7, 222-227.
 - PAŹDZIOR K., J. SÓJKA-LEDAKOWICZ, A. KLEPACZ-SMÓŁKA, R. ŻYŁŁA, S. LEDAKOWICZ et Z. MROZIŃSKA (2009). Integration of nanofiltration and biological processes for textile wastewater treatment. *Environ. Protec. Eng.*, 35, 97-104.
 - PINNINGTON T., M. BRUNTON, M.W.J. SMURFIT (2009). *The Corrugated Industry: In Pursuit of Excellence*. Brunton technical publications LTD, ANDOVER, ENGLAND, 348 p.
 - PIRBAZARI A.E., E. SABERIKHAH et S.S. HABIBZADEHKOZANI (2014). Fe₃O₄-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. *Water Resources and Industry*, 7-8, 23–37.
 - PODCZECK F. et B.E. JONES (2004). *Pharmaceutical capsules*. Second edition, London, UK, 67 p.
 - PONNUSAMY S. K. et R. SUBRAMANIAM (2013). Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology. *Inter. J. of Indust. Chem.*, 4, 10.
 - PUNJ S. (2008). *Characterization of azo dye reduction in Enterococcus faecalis*. ProQuest LLC, Est Eisenhower Park way, 11 p.
 - QIU H., L. LV, B.C. PAN, Q.J. ZHANG, W.M. ZHANG et Q.X. ZHANG (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. of Zhejiang University Science A*, 10, 716-724.

- RADOVIC L.R., C. MORENO-CASTILLA et J. RIVERA-UTRILLA (2000). *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. Marcel Dekker, New York, 27, 227 p.
- RAMESH KUMAR M., C.V. KOUSHIK et K. SARAVANAN (2013). Textile wastewater treatment using reverse osmosis and SDI. *J. Elixir Chem. Eng.*, 54, 12713-12717.
- RAO M.N., Y.H. RAO, C.H. CHAKRAPANI, C.H.S. BABU, B.V.R. REDDY, P. HARITHA, K. RAO (2011). Adsorption studies of methylene blue dye using prepared low-cost activated Kaza's Carbons. *J. of Chem. and Pharmaceut. Res.*, 3, 363-375.
- RATHORE H.S. et L.M.L. NOLLET (2012). *Pesticides: evaluation of environmental pollution*. CRC Press, U.S.A, 34 p.
- RAVANPAYKAR A., A. ASFARAM, M.R.F. EMADABADI (2012). Removal of Dye (Blue 56) From Aqueous Solution via Adsorption onto Pistachio Shell: kinetic and isotherm study of removal process. *J. of Chem. Health Risks*, 2, 41-48.
- REDLICH O. et D.L. PETERSON (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The J. of Physic. Chem.*, 63, 1024–1024.
- REFFAS A. (2010). *Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. Thèse de doctorat, université Mentouri , Constatine, Algérie.
- REGER D.L., S.R. GOODE et D.W. BALL (2009). *Chemistry principles and practice*. Third edition, Cengage Learning, U.S.A, 766 p.
- REGUPATHI I., V. K. SHETTY et M. THANABALAN (2016). *Recent Advances in Chemical Engineering: Select Proceedings of ICACE 2015*. Springer Science + Business Media Pte Ltd, Singapore, 128 p.
- REHMAN R., T. MAHMUD, J. ANWAR, M. SALMAN, U. SHAFIQUE, W.U. ZAMAN et F. ALI (2011). Removal of alizarin red S (dye) from aqueous media by using alumina as an adsorbent. *J. Chem. Soc. Pak.*, 33, 228-232.

- REQUENA J. (1998). *Choix de l'emballage*. Techniques de l'ingénieur, réf. A9750.
- ROY CHOUDHURY A.K. (2006). *Textile preparation and dyeing*. Science Publishers, Enfield, 834 p.
- SAEED A., M. SHARIF et M. IQBAL (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J. Hazard. Mater.*, 179, 564–572.
- SANI R.K. et U.C. BANERJEE (1999). *Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp.* Enzyme and Microbial Technology, 433-437 p.
- SATAKE M. et Y. MIDO (1995). *Chemistry of colour*. Discovery Publishing House, New Delhi, India, 100-101 p.
- SAYAL A., V.K. BULASARA et S. BARMAN (2012). A Study on Synthesis of Zeolite and Removal of Amido Black dye by adsorption with Zeolite. *J. Chem. & Process. Eng. Res.*, 2, 54.
- SEKHRI S. (2011). *Textbook of fabric science: fundamentals to finishing*. PHI Learning Private Limited, New Delhi, India, 227 p.
- SELLAOUI L., H. GUEDIDI, S. KNANI, L. REINERT, L. DUCLAUX et A. BEN LAMINE (2015). Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*, 387, 103-110.
- SHANMUGAM S. et T. SATHISHKUMAR (2009). *Enzyme technology*. I. K. International Publishing House Pvt. Ltd., New Delhi, India, 172 p.
- SHARMA A. et G. BHATTACHARYYAK (2005). Azadirachtaindica (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd (II) from aqueous medium. *J. of Hazard. Mater.*, 125, 102–112.

- SHARMA S.K., R. SANGHI (2012). *Advances in water treatment and pollution prevention*. Springer Science Business Media Dordrecht Heidelberg, New York, London, 65-66 p.
- SHIRSATH D.S. et V.S. SHRIVASTAVA (2012). Removal of hazardous dye Ponceau-S by using chitin: An organic bioadsorbent. *Afr. J. of Environmental Science and Technology*, 6, 115-124.
- SIMONIN J.P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.*, 300, 254–263.
- SINCERO A.P. et G.A. SINCERO (2003). *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. CRC press, Florida, USA, 551-581 p.
- SINGH J. (2011). Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye. *BioRes.*, 6, 2732-2743.
- SINGH R. (2002). *Synthetic dyes*. Mittal publication, New Delhi, India. 247 p.
- SINGH R., R.S. VERMA et Y. YADAV (2010). *Advance oxidation processes for textile waste water treatment*. At a glance, Current World Environment, 2, 317-321 p.
- SLASLI A.M., M. JORGE, F. STOECKLI et N.A. SEATON (2004). *Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*. Carbon, 42, 1947 –1952 p.
- SMISEK M. et S. CERNY (1970), *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 479 p.
- SOLANKI M., S. SURESH, S. N. DAS et K. SHUKLA (2013). Treatment of real textile wastewater using coagulation technology. *Inter. J. of Chem. Tech. Res.*, 5, 610-615.
- SPARKS D.L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Second edition, elsevier science, U.S.A, 183 p.
- SRIVASTAVA R. et D.C. RUPAINWAR (2011). A comparative evaluation for adsorption of dye on neem bark and mango bark powder. *Ind. J. of chem. Tech.* 18, 67-75.

- SRIVASTAVA V.C., M.M. SWAMY, I. D. MALL, B. PRASAD, et I.M. MISHRA (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 272, 89–104.
- STEED J.W. et J.L. ATWOOD (2009). *Supramolecular chemistry*. second edition, John Wiley & sons Ltd., United Kingdom, 172 p.
- STOECKLI H.F. (1990). *Microporous carbons and their characterization. The present state of the art*. Carbon, 28, 1-6 p.
- SUPULVEDA L.A. et C.C. SANTANA (2013). Effect of solution temperature, pH and ionic strength on dye adsorption onto Magellanic peat. *J. Environ. Tech.*, 34, 967-977.
- TAYLOR J.S., E.P. JACOBS (1996). *Water treatment membrane processes*, Mc Graw-Hill, New York, 9.1- 9.70 p.
- THANH B.X., V.T.K. QUYEN et N.P. DAN (2011). Removal of non-biodegradable organic matters from membrane bioreactor permeate by oxidation processes. *J. of water sustainability*, 1, 31-41.
- TIMAR-BALAZSY A. et D. EASTOP (2011). *Chemical principles of textile conservation*. Routledge, New York, USA, 67 p.
- TUNAY O., I. KABDASLI, I. ARSLAN-ALATON et T. OLMEZ-HANC (2010). *Chemical oxidation applications for industrial wastewaters*. IWA Publishing, London, UK, 42 p.
- UDDIN N., T. ISLAM, M. H. CHAKRABARTI ET S. ISLAM (2013). Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions by means of HCl treated water hyacinth: Isotherms and performance studies. *J. of Purity, Utility Reac. and Environ.*, 2, 63-84.
- UMNEY N. et S. RIVERS (2003). *Conservation of furniture*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 109 p.

- UNUABONAH E.I., K.O. ADEBOWALE et F.A. DAWODU (2008). Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 157, 397-409.
- VAN DER BRUGGEN B., L. LEJON et C. VANDECASTEALE (2003). *J. Environ. sci. techn.*, 37, 3733-3738 pp.
- VENCESLAU M.C., S. TOM et J.J. SIMON (1994), Characterization of textile wastewaters. *Rev. Environ. Tech.*, 15, 917-929.
- VERA VONG S. (2008). *Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène*. Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
- VIEIRA M. G. A., A.F.D.E. ALMEIDA NETO, M.G.C.D.A. SILVA, C. N. CARNEIRO, et A. A. MELO FILHO (2014). Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Braz. J. of Chem. Eng.*, 31, 519–529.
- WANG H., A. ZHOU, F. PENG, H. YU et J. YANG (2007). Mechanism study on adsorption of acidified multi-walled carbon nanotubes to Pb(II). *J of Colloid and Interface Sci.*, 316, 277–283.
- WARANUSANTIGUL P., P. POKETHITIYOOK, M. KRUATRACHUE et E.S. UPATHAM (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.*, 125, 385-392.
- WEBER E. et N.L. WOLFE (1987). Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.*, 6, 911-920.
- WEBER JR W.J. et J.C. MORRIS (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31–59.
- WU F.C., B.L. LIU, K.T. WU et L. TSENGR (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chem. Eng. J.*, 162, 21–27.

- XIA L., Z. HUANG, L. ZHONG, F. XIE, C. TANG et C. TSUI (2018). Bagasse Cellulose Grafted with an Amino-Terminated Hyperbranched Polymer for the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution. *J. of Polymers*, 10, 931.
- XU B., K. JIAO, W. SUN et X. ZHANG (2007). Recognition and Determination of DNA Using Victoria Blue B as Electrochemical Probe. *Inter. J. of electrochem. sci.*, 2, 406 – 417.
- YANG H., A. SHEIKHI et T.G.M. VAN DE VEN (2016). Reusable Green Aerogels from Cross-Linked Hairy Nanocrystalline Cellulose and Modified Chitosan for Dye Removal. *Langmuir*, 32, 11771–11779.
- YAO S., H. LAI et Z. SHI (2012). Biosorption of methyl blue onto tartaric acid modified wheat bran from aqueous solution. *Iran. J. of Environ. Health Sci. & Eng.*, 9, 6.
- YEDDOU N. et BENSMAILI A. (2005). *Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture*. Desalination, vol. 185, 499-508 p.
- ZHANG W., X. NIU, N. ZHAO et W. SUN (2009). Sensitive voltammetric detection of yeast RNA based on its interaction with Victoria Blue B. *J. of the Serbian chemical society*, 12, 1467–1476.
- ZOLLINGER H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. Third revised edition, Verlag Helvetica Chemica Acta, Zürich (Switzerland), 641 p.

Annexes

Annexe 1

Tableaux des résultats d'analyse par EDS (eZAF Résultats quantitatifs intelligents)

1- la sciure de bois

- Avant adsorption

Spectrum: SB

Element	Series	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
carbone	K-series	55783	56.41	56.41	63.53	19.86
oxygène	K-series	22625	42.80	42.80	36.19	16.33
calcium	K-series	2765	0.74	0.74	0.25	0.16
magnésium	K-series	181	0.05	0.05	0.03	0.09
Total:			100.00	100.00	100.00	

- Après adsorption du VBB

Spectrum: SB VBB.txt

Element	Series	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
carbone	K-series	4767	55.59	55.59	62.51	26.42
oxygène	K-series	2184	43.88	43.88	37.04	24.51
azote	K-series	7	0.42	0.42	0.40	2.12
chlore	K-series	26	0.11	0.11	0.04	0.14
Total:			100.00	100.00	100.00	

2- Carton usagé

- Avant adsorption

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	51.03	59.08	2,119.69	6.49	0.26	1.03	0.99	0.49	1
OK	44.87	39.00	1,598.61	9.50	0.08	0.98	1.01	0.19	1
MgK	0.24	0.13	41.40	13.60	0.00	0.9	1.04	0.54	1
AlK	0.50	0.26	109.05	7.87	0.00	0.87	1.04	0.7	1
SiK	2.40	1.19	615.73	3.75	0.02	0.89	1.05	0.82	1
CaK	0.96	0.33	150.65	5.66	0.01	0.84	1.07	1.03	1

- **Après adsorption**

Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %	Kratio	Z	R	A	F
CK	63.26	68.98	8,219.83	4.68	0.41	1.01	0.99	0.64	1
NK	12.93	12.09	236.46	11.55	0.01	0.99	1	0.09	1
OK	22.19	18.17	1,256.07	10.23	0.03	0.97	1.01	0.12	1
AlK	0.78	0.38	449.00	5.15	0.01	0.86	1.05	0.76	1
SiK	0.77	0.36	497.07	3.83	0.01	0.88	1.05	0.86	1
CaK	0.08	0.03	41.82	26.23	0.00	0.82	1.07	1.01	1

3- Charbon actif en poudre

- **Avant adsorption**

Spectrum: CAP

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
carbone	K-series	21715	90.84	90.84	34.72
oxygène	K-series	550	8.42	8.42	6.91
calcium	K-series	252	0.74	0.74	0.24
		Total:	100.00	100.00	100.00

- **Après adsorption du VBB**

Spectrum: CAP-*VBB

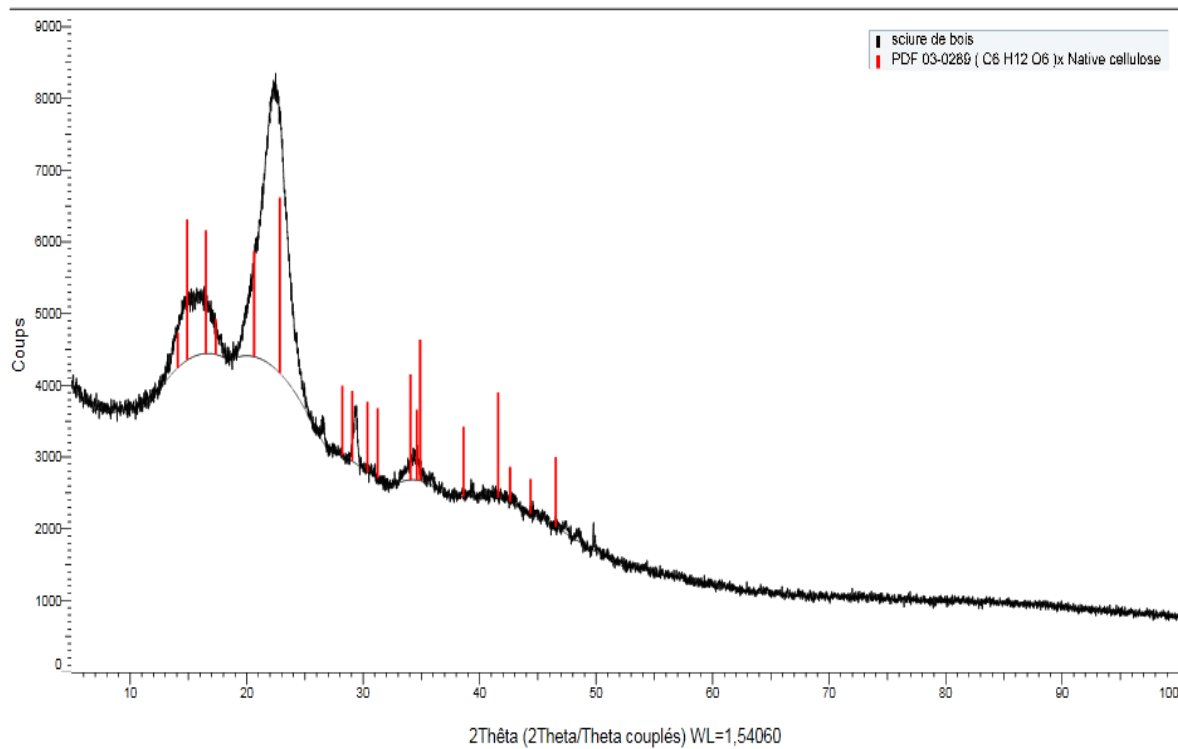
Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
carbone	K-series	46870	92.72	92.72	33.03
oxygène	K-series	752	5.74	5.74	4.31
azote	K-series	66	1.52	1.52	2.79
chlore	K-series	27	0.02	0.02	0.09
		Total:	100.00	100.00	100.00

Annexe 2

Caractérisation des adsorbants étudiés par DRX (Comparaison des spectres obtenus avec la base de données)

1- La sciure de bois

sciure de bois (2Theta/Theta couplés)



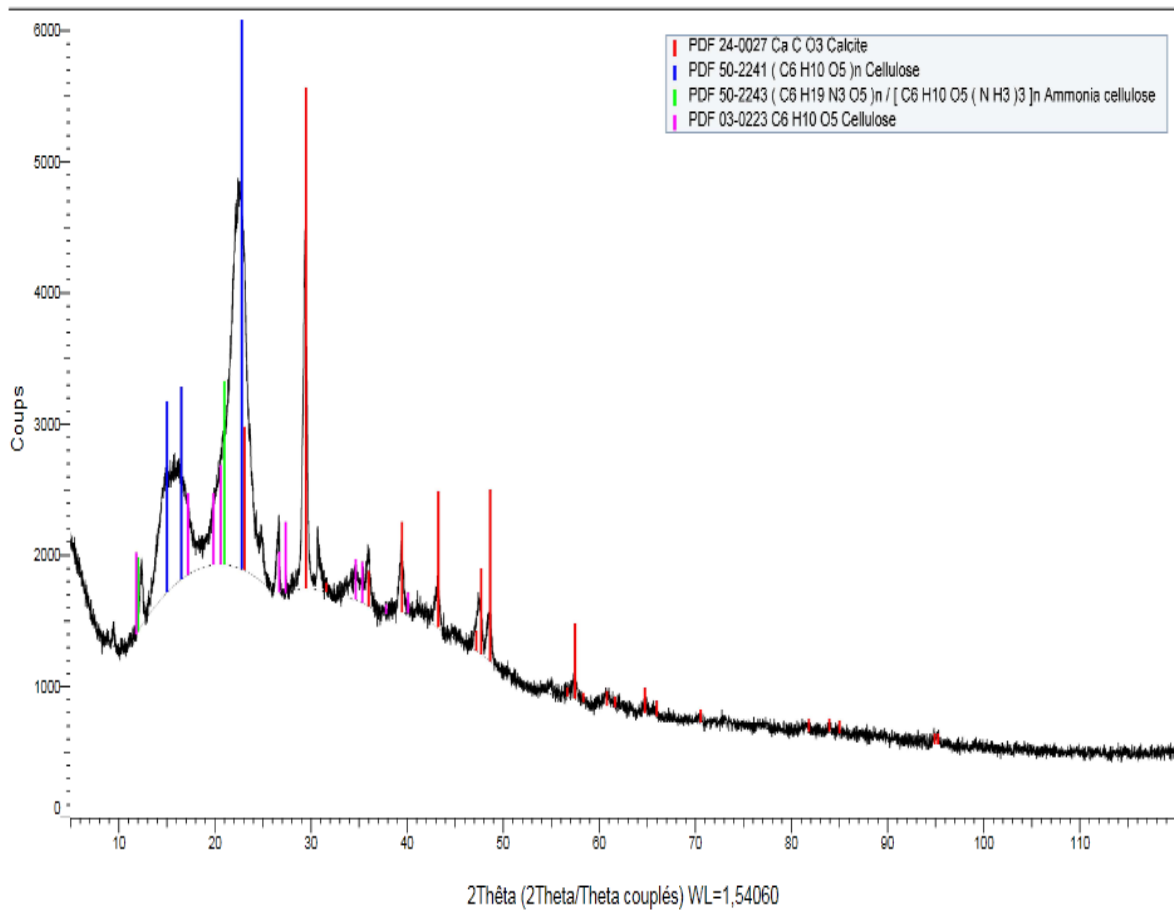
Spectre DRX de la sciure de bois

Pattern: PDF 03-0289 Radiation: 1,54060 Quality: Faible précision

Formula (C6 H12 O6)x		d	2θ	I/I _k	h	k	l
Name Native cellulose		6,28000	14,091	21	-1	0	1
Name (mineral)		5,94000	14,902	81			
Name (common)		5,37000	16,494	71	-1	1	1
		5,11000	17,340	21	1	0	1
		4,30000	20,639	61	0	2	1
		3,89000	22,842	101	0	0	2
		3,16000	28,218	41	1	3	0
		3,07000	29,063	41	-1	2	2
		2,94000	30,378	41			
		2,86000	31,249	41	1	3	1
		2,63000	34,062	61	3	1	0
		2,59000	34,605	41	-2	3	1
		2,57000	34,882	81	0	4	0
		2,33000	38,610	41	-2	3	2
		2,17000	41,584	61	2	4	0
		2,12000	42,612	21	1	2	3
		2,04000	44,370	21	3	0	2
		1,95000	46,535	41	-4	1	2
Lattice Monoclinique Mcl. weight = 0 Volume [CU] = 668,34 Dx = Dxn = 1,6 W/cor = -1,000							
a = 8,35000 b = 10,28000 c = 7,96000 α = 0,81226 β = 0,77432 alpha = beta = 102,000 gamma / =							
General Comments: Volume of the unit cell = 668A ³ General Comments: Reflections obtained from fiber diagram with uncertainty in intensity ratios. (Ed.) Reason O Quality Was Assigned: O assigned because average Δ2θ is 0.058							
Référence primaire Publication: Z. Phys. Chem. (Leipzig) Détails: volume 136, page 279 (1928) Auteurs: Andress.							
Radiation: CuKα1 Wavelength: 1,54060 SS/FOM: 2.4 (0.058;114)		Filter F 1-spacing					

2- Le carton usagé

PC

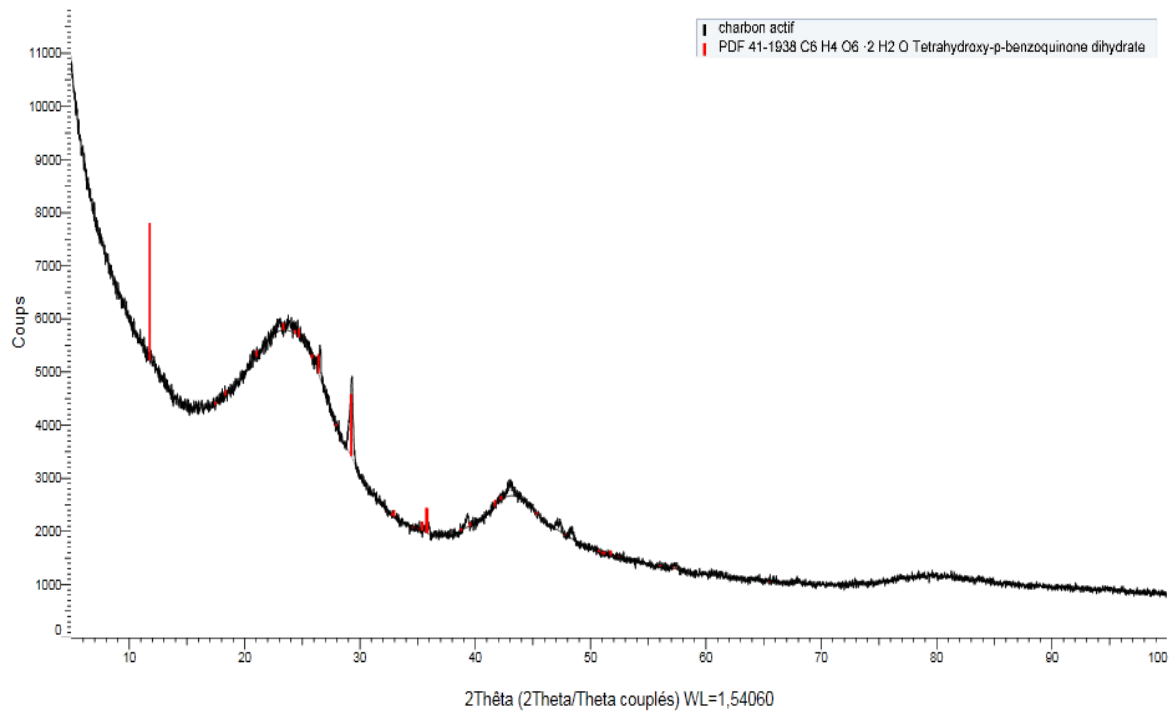


Spectre DRX du carton usagé

Formula		CaCO ₃		d	2θ	I (%)	h	k	l
Name		Calcium Carbonate		3,85200	23,071	30	0	1	2
Name (mineral)		Calcite		3,03000	29,455	101	1	0	4
Name (common)				2,83400	31,544	3	0	0	6
				2,49500	35,966	8	1	1	0
				2,28400	39,420	19	1	1	3
				2,09400	43,167	28	2	0	2
				1,92610	47,147	5	0	2	4
Lattice: Rhombo. axe H		Mol. weight = 100,09		1,90710	47,646	18	0	1	8
S.G. R-3c (167)		Volume (CL) = 366,63		1,87260	48,580	35	1	1	6
		D _x =		1,62590	56,558	3	2	1	1
		D _m =		1,60400	57,402	16	1	2	2
		D _{hcr} = -1,000		1,58210	58,272	3	1	0	10
a = 4,99000	alpha =			1,52470	60,691	4	2	1	4
b =	beta =			1,50610	61,521	3	1	1	9
c = 17,00200	gamma =			1,44050	64,653	6	3	0	0
a/b = 1,00000	z = 6			1,41680	65,870	4	0	0	12
c/b = 3,40721				1,33610	70,414	4	0	2	10
				1,17790	81,682	4	2	1	10
				1,15360	83,785	4	1	3	4
Deleted By or Rejected By: Deleted: intensities are incorrect; Bayliss letter 3/21/88				1,14170	84,861	4	2	2	6
				1,04710	94,724	3	4	0	4
				1,04400	95,095	3	3	1	8
Référence primaire Publication: ICDD Grant-in-Aid Auteurs: Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA.									
Radiation: CuKα1	Filter	Non spécifié							
Wavelength: 1,54060	d-spacing								
SS/COM: 265,3 (0,0022;38)									

3- Le charbon actif en poudre

charbon actif (2Theta/Theta couplés)



Spectre DRX du charbon actif en poudre

Formula		C6 H4 O6 · 2 H2 O		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Tetrahydroxy-p-benzoquinone dihydrate		7,52000	11,759	100	0	0	2
Name (mineral)				5,08000	17,443	4	1	0	0
Name (common)				4,83000	18,354	4	0	1	1
				4,22200	21,025	5	0	1	2
				3,80600	23,354	5	1	0	2
				3,64600	24,394	4	1	1	-1
				3,60100	24,704	7	1	1	0
Lattice:		Monoclinique		3,44500	25,841	4	1	0	-4
S.G.		P21/c (14)		3,37500	26,387	14	1	1	1
		Mol. weight = 208,12		3,19300	27,920	2	1	1	-3
		Volume [CD] = 402,43		3,05200	29,238	46	1	1	2
		ρx =		2,72700	32,816	2	1	0	4
		ρm =		2,71500	32,965	5	1	1	3
		ρcorr = -1,000		2,59200	34,577	1	0	1	5
a =	5,22700	α =		2,55600	35,080	1	0	2	0
b =	5,11200	β =	103,90	2,53400	35,394	7	1	1	-5
c =	15,51500	γ =	0	2,50900	35,759	19	0	0	6
a/h	1,02250	δ =		2,50300	35,847	19	1	0	-6
a/i	3,03502	ε =	2	2,32100	38,766	2	2	1	-1
Sample Source Or Locality: Sample from Aldrich Chemical Co				2,27700	39,548	4	0	2	3
				2,16400	41,705	5	2	1	-4
				2,13800	42,236	4	1	1	5
				2,00400	45,211	1	1	1	-7
				1,99700	45,378	1	1	2	3
				1,90300	47,755	1	2	0	4
				1,79900	50,705	2	1	1	-8
				1,78900	51,008	2	1	2	-6
				1,78300	51,192	2	2	1	4
				1,76600	51,721	4	0	1	8
				1,74400	52,423	1	2	2	-4
				1,64000	56,029	1	1	0	8
				1,60600	57,324	1	3	1	0
				1,42500	65,444	1	2	3	-2
Référence primaire									
Publication: ICDD Grant-in-Aid									
Auteurs: DiMarco, J., The Polytechnic University, Physics Department, Brooklyn, New York, USA.									
Radiation: CuKα		Filter: M							
Wavelength: 1,54060		d-spacing:							
SS/FOM: 25,2 (0,0152;78)									

Annexe 3

Rapports d'analyse des surfaces B.E.T des adsorbants étudiés

1- La sciure de bois

BET Surface Area Report

Equipment: Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer

Sample: S.B.

Operator: S.CHIKHI

Submitter: MEKHALEF BENHAFSA FOUAD

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -195.906 °C
Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.0800 g
Warm Free Space: 27.7147 cm³
Measured Cold Free Space: 86.0064 cm³
Equilibration Interval: 5 s
Ambient Temperature: 22.00 °C
Low Pressure Dose: None

Automatic Degas: Yes

Degas conditions: HOLD TEMPERATURE: 80°C
HOLD TIME : 360 min
Sample Mass : 0.101 g

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^{\circ} = 0.306554517$: 5.3200 m²/g

BET Surface Area: 6.0894 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores

between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 2.489 m²/g
 BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 2.7257 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 208.072 Å diameter at p/p° = 0.900341587: 0.003421 cm³/g
 BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 0.001608 cm³/g
 BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter: 0.003421 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 22.4694 Å
 BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 25.840 Å
 BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 50.199 Å

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 6.0894 ± 0.1460 m²/g
 Slope: 0.671706 ± 0.016890 g/cm³ STP
 Y-Intercept: 0.043175 ± 0.002915 g/cm³ STP
 C: 16.557632
 Qm: 1.3988 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 0.9990530
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p°/p - 1)]
0.006308950	0.1419	0.044753
0.010102619	0.1992	0.051244
0.108337320	1.0080	0.120538
0.207628878	1.4748	0.177670
0.306554517	1.7623	0.250846

BET Surface Area Plot

BET+BJH PRESTATION S.B.

Relative Pressure (p/p°)	1/[Q(p°/p - 1)]
0.00630895	0.0447526
0.0101026	0.0512441
0.108337	0.120538
0.207629	0.17767
0.306555	0.250846

BJH Adsorption Pore Distribution Report

Faas Correction
Harkins and Jura

$$t = [13.99 / (0.034 - \log(p/p^\circ))] ^ 0.5$$

Diameter Range:	17.000 Å to 3000.000 Å
Adsorbate Property Factor:	9.53000 Å
Density Conversion Factor:	0.0015468
Fraction of Pores Open at Both Ends:	0.00

Cumulative	Average	Incremental	Cumulative	Incremental
Pore Area	Diameter	Pore Volume	Pore Volume	Pore Area
Range (Å)	(Å)	(cm³/g)	(cm³/g)	(m²/g)
203.4 - 101.9	120.8	0.000028	0.000028	0.009
0.009				
101.9 - 71.7	81.4	0.000255	0.000283	0.125
0.135				
71.7 - 51.0	57.8	0.000198	0.000481	0.137
0.272				
51.0 - 28.0	33.1	0.000017	0.000498	0.020
0.292				
28.0 - 21.6	23.9	0.000456	0.000955	0.762
1.055				
21.6 - 16.3	18.2	0.000653	0.001608	
2.489				

BJH Desorption Pore Distribution Report

Faas Correction
Harkins and Jura

$$t = [13.99 / (0.034 - \log(p/p^\circ))] ^ 0.5$$

Diameter Range:	17.000 Å to 3000.000 Å
Adsorbate Property Factor:	9.53000 Å
Density Conversion Factor:	0.0015468
Fraction of Pores Open at Both Ends:	0.00

Cumulative Pore Pore Diameter Area Range (Å) (m ² /g)	Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)
197.1 - 86.9 0.503	104.5	0.001314	0.001314	0.503
86.9 - 56.1 0.912	65.3	0.000668	0.001982	0.409
56.1 - 38.9 1.386	44.7	0.000530	0.002512	0.474
38.9 - 28.1 1.993	32.0	0.000485	0.002996	0.606
28.1 - 20.3 2.726	23.2	0.000424	0.003421	0.733

2- Le carton usagé

BET Surface Area Report

Equipment: Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer

Sample: C.U.

Operator: S.CHIKHI

Submitter: MEKHALEF BENHAFSA FOUAD

Adsorptive: N₂

Analysis Bath Temp.: -195.906 °C

Thermal Correction: No

Sample Mass: 0.0800 g

Warm Free Space: 27.3605 cm³

Measured Cold Free Space: 85.7258 cm³

Equilibration Interval: 5 s

Ambient Temperature: 22.00 °C

Low Pressure Dose: None

Automatic Degas: Yes

Degas conditions: HOLD TEMPERATURE: 80°C

HOLD TIME : 360 min

Sample Mass : 0.101 g

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^\circ = 0.296026227$: 0.9605 m²/g

BET Surface Area: 1.0192 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores less than 1872.178 Å diameter at $p/p^\circ = 0.989661564$: 0.003640 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 142.8481 Å

Nanoparticle Size

Average Particle Size 58868.145 Å

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 1.0192 ± 0.1287 m²/g
Slope: 4.403991 ± 0.529459 g/cm³ STP
Y-Intercept: -0.132912 ± 0.101616 g/cm³ STP
C: -32.134679
Qm: 0.2341 cm³/g STP
Correlation Coefficient: 0.9657139
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	$1/[Q(p^\circ/p - 1)]$
0.058440164	0.2891	0.214683
0.091657510	0.3294	0.306353
0.132322384	0.3748	0.406911
0.173105683	0.3839	0.545283
0.214488808	0.3880	0.703828
0.254788101	0.3687	0.927438
0.296026227	0.3134	1.341640

BET Surface Area Plot

PRESTATION P.C.

Relative Pressure (p/p°)	1/[Q(p°/p - 1)]
0.0584402	0.214683
0.0916575	0.306353
0.132322	0.406911
0.173106	0.545283
0.214489	0.703828
0.254788	0.927438
0.296026	1.34164

BJH Adsorption Reports

Primary Data

1042- No points within the specified BJH reporting interval.
1026- Calculations failed for BJH primary data.
1042- No points within the specified BJH reporting interval.
1026- Calculations failed for BJH primary data.

BJH Desorption Reports

Primary Data

1045- Fewer than 2 points available for BJH Desorption calculations.
1045- Fewer than 2 points available for BJH Desorption calculations.

3- Le charbon actif en poudre

BET Surface Area Report

Instrument : Nova Station A

Win: Quantachrome NovaWin-Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments

©1994-2013, Quantachrome Instruments version 11.03

Cell ID :19

Operator: Faycal

Date:2019/05/19

Sample ID : CAP

Sample weight : 0.0562 g

Outgas Time : 1.0 hrs

OutgasTemp : 100.0 C

Analysis gas : Nitrogen, Bath Temp: 77.4 K

Press. Tolerance : 0.100/0.100

(ads/des) Equil time: 100/120 sec

(ads/des) Equil timeout:200/240 sec

Analysis Time: 231.3 min

End of run: 19/05/2019 at 13:40:22

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K, Molec. Wt.: 28.013 Cross Section : 16.200 Å²

Liquid Density : 0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume (STP cc/g)	1/[W((Po/P)-1)]
6.11790e-02	8.8140	5.9156e+00
9.19870e-02	9.9497	8.1466e+00
1.17052e-01	10.7989	9.8223e+00
1.50211e-01	12.0121	1.1774e+01
1.82190e-01	13.1539	1.3551e+01
2.14561e-01	13.9086	1.5715e+01
2.41103e-01	14.4962	1.7535e+01
2.73021e-01	15.6851	1.9157e+01
3.03523e-01	16.6678	2.0920e+01
3.36506e-01	17.2833	2.3479e+01

BET summary

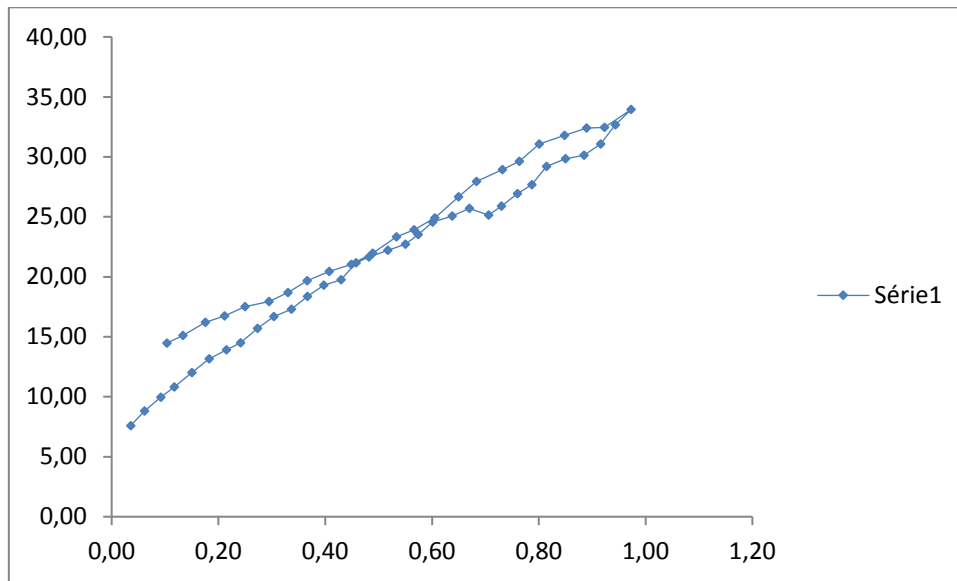
Slope = 62.170

Intercept = 2.346e+00

Correlation coefficient, r = 0.999457

C constant = 27.502

Surface Area = 53.980 m²/g



Isotherme T

Total pore volume = 5.249×10^{-2} cc/g for pores smaller than 363.8 Å (Radius) at $P/P_0 = 0.97283$

Revue des sciences de l'eau

Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois

Fouad Mekhalef Benhafsa, Smail Kacha, Abdelkader Leboukh et Kumar Djamel Belaid

Volume 31, numéro 2, 2018

URI : id.erudit.org/iderudit/1051695ar

DOI : [10.7202/1051695ar](https://doi.org/10.7202/1051695ar)

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement
(INRS-ETE)

ISSN 0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Mekhalef Benhafsa, F., Kacha, S., Leboukh, A. & Belaid, K. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 31(2), 109–126. doi:10.7202/1051695ar

Résumé de l'article

L'adsorption du Victoria Bleu Basique (VBB) sur du carton usagé (CU) a été étudiée et comparée à celle sur de la sciure de bois (SB). Le CU a été caractérisé par différentes techniques analytiques. Les paramètres influençant la réaction ont été déterminés, tels que le pH, le dosage des adsorbants et le temps de contact. L'étude cinétique a révélé que la réaction de surface s'adapte au modèle de pseudo-second ordre et que la diffusion intraparticulaire est une étape déterminante après les premières minutes. L'influence de la température sur l'adsorption a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°). La modélisation des résultats expérimentaux prédit une chimisorption spontanée, endothermique dont la rétention se fait suivant un mécanisme intermédiaire, entre une distribution en monocouche et celle en multicouche, sur le CU. À pH 6 la capacité d'adsorption du CU, égale à 205 mg-g⁻¹, est cinq fois supérieure à celle de la SB.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2018 Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne. [<https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>]

Érudit

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. www.erudit.org

ÉTUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DU COLORANT VICTORIA BLEU BASIQUE À PARTIR DE SOLUTIONS AQUEUSES SUR DU CARTON USAGÉ ET DE LA SCIURE DE BOIS

Comparative study of Victoria Blue Basic dye adsorption from aqueous solutions using used cardboard and sawdust

FOUAD MEKHALEF BENHAFSA^{1,2}, SMAIL KACHA^{1*}, ABDELKADER LEBOUKH¹, KUMAR DJAMEL BELAID¹

¹Laboratoire de Matériaux et Systèmes Réactifs (LMSR), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, BP 89, 22000 Sidi Bel Abbès, Algérie

²Centre de Recherche scientifique et technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Zone industrielle Bou-Ismaïl (W) Tipaza, Algérie

Reçu le 4 juillet 2017, accepté le 15 novembre 2017

RÉSUMÉ

L'adsorption du Victoria Bleu Basique (VBB) sur du carton usagé (CU) a été étudiée et comparée à celle sur de la sciure de bois (SB). Le CU a été caractérisé par différentes techniques analytiques. Les paramètres influençant la réaction ont été déterminés, tels que le pH, le dosage des adsorbants et le temps de contact. L'étude cinétique a révélé que la réaction de surface s'adapte au modèle de pseudo-second ordre et que la diffusion intraparticulaire est une étape déterminante après les premières minutes. L'influence de la température sur l'adsorption a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°). La modélisation des résultats expérimentaux prédit une chimisorption spontanée, endothermique dont la rétention se fait suivant un mécanisme intermédiaire, entre une distribution en monocouche et celle en multicouche, sur le CU. À pH 6 la capacité d'adsorption du CU, égale à 205 mg·g⁻¹, est cinq fois supérieure à celle de la SB.

Mots-clés : carton usagé, sciure de bois, Victoria Bleu Basique, adsorption, modélisation.

ABSTRACT

The adsorption of Victoria Blue Basic (VBB) dye on used cardboard (UC) was studied and compared to that on sawdust (SD). UC was characterized by several analytical techniques. The parameters influencing the reaction, such as pH, adsorbent dosage and contact time, were determined. The kinetic study revealed that the surface reaction fits a pseudo-second order model and that intra-particle diffusion is a determining step after the first minutes of contact. The influence of temperature on the adsorption allowed the determination of the thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°). Modeling of the experimental results predicted a spontaneous, endothermic sorption, the retention of which follows an unclear mechanism, between a monolayer and multilayer distribution on the UC. At pH 6, the adsorption capacity of the UC is 205 mg·g⁻¹, which is five times greater than that of SD.

Key words: used cardboard, sawdust, Victoria Blue Basic, adsorption, modeling.

1. INTRODUCTION

Les rejets de certaines industries, entre autres, l'industrie textile, les tanneries ou encore l'industrie de pulpe et papier sont parfois très chargées de colorants. La plupart de ces colorants sont peu biodégradables et résistent aux traitements biologiques. Différentes techniques de dépollution des eaux résiduaires ont été appliquées, avec des efficacités et des coûts de traitement variables. Nous pouvons classer ces procédés en deux catégories : les méthodes non destructives telles que l'adsorption (LONAPPAN *et al.*, 2016), la coagulation (CRINI et BADOT, 2007), la filtration membranaire (ALLÈGRE *et al.*, 2006), et les méthodes destructives telles que la photocatalyse (MURUGANANDHAM, 2004), l'ozonation (LIN et LIN, 1991) et l'oxydation (LIN et PENG, 1995).

Plusieurs de ces méthodes se sont avérées efficaces, mais leur application exige des coûts élevés. Parmi les méthodes dont les coûts sont modérés, l'adsorption se place en bonne position en matière d'efficacité. Pour éviter le problème des prix de revient élevés des charbons actifs, les recherches se sont focalisées sur le choix de certains adsorbants disponibles et bon marché (MCKAY et ALLEN, 1980).

L'adsorption consiste à fixer des molécules ou ions polluants, appelés adsorbats, sur des matériaux solides appelés adsorbants. Plusieurs matériaux minéraux tels que les argiles (BOUBERKA *et al.*, 2005), les zéolites (ALPAT *et al.*, 2008), ou organiques tels que les polymères synthétiques (DAOUD, 2000) et naturels (BOUHDADI *et al.*, 2011), ou encore les composites tels que les nanoparticules de zinc (KATARIA *et al.*, 2016) ont été testés à l'échelle de laboratoire. La modélisation statistique et mathématique de la cinétique et des isothermes de l'adsorption est souvent employée pour décrire le mode d'interactions adsorbat-adsorbant (SELLAOUI *et al.*, 2015). Les modèles établis dans ce cas expriment une information approximative de ces interactions. Leur application de manière rigoureuse doit respecter trois paramètres essentiels : (i) comparaison des quantités adsorbées calculées théoriquement avec celles déterminées expérimentalement pour une saturation totale; (ii) le coefficient de régression r^2 doit être le plus élevé possible (proche de l'unité) et enfin, (iii) les résultats doivent être en accord avec les paramètres thermodynamiques.

La sciure de bois a été utilisée en tant qu'adsorbant dans beaucoup de recherches, vu son prix de revient modéré (BELAID et KACHA, 2011; FERRERO, 2007; GARG *et al.*, 2003; GARG *et al.*, 2004; KHATTRI et SINGH, 2000; MALIK, 2003; ÖZACAR et SENGIL, 2005). Sa capacité d'adsorption est, dans beaucoup de cas, très modérée et ne peut être comparée à celle du charbon actif.

Le carton usagé fait partie des biomasses (bioadsorbants); il est constitué essentiellement de fibres cellulosiques végétales traitées, agglomérées en amas et se distingue par sa disponibilité et son coût négligeable. Il peut être utilisé en remplacement à la sciure du bois.

La présence de la couleur dans les eaux même en infime concentration est visible à l'œil nu, elle est indésirable puisqu'elle perturbe la vie des écosystèmes (HU, 2001). Les colorants, suivant leur charge dans l'eau, sont classés en anioniques et cationiques. De ce fait, leurs interactions avec les biomasses sont tributaires, aussi bien, de leurs groupements actifs que des fonctions de surface offertes par les bio-adsorbants. Ces interactions peuvent être d'ordre physique (forces de Van Der Waals, ou liaisons hydrogène), chimique (liaisons covalentes, ioniques ou de coordinence) ou encore combiné (physiques et chimiques).

L'étude de la cinétique et les équilibres thermodynamiques de l'adsorption permettent d'apporter des réponses, d'une part, sur la faisabilité, le temps de réaction, les dosages mis en œuvre et d'autre part, sur les mécanismes régissant le processus de l'adsorption.

Cette étude a pour objectif d'étudier l'élimination, par adsorption sur les particules du carton usagé, d'un colorant textile nommé Victoria Bleu Basique dans des eaux synthétiquement préparées. Il est cationique en solution aqueuse et appartient au groupe de colorants triarylméthane (KATARIA *et al.*, 2016). La mise en valeur et la récupération du carton usagé, matériau très disponible et de coût négligeable est la tâche principale de cette étude. La sciure de bois a été utilisée dans cette étude à titre indicatif de comparaison. La cinétique et les isothermes ont été modélisées pour élucider les mécanismes régissant le processus de l'adsorption.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matériaux

2.1.1 Sciure de bois

La sciure de bois utilisée dans cette étude est la même que celle utilisée précédemment (BELAID et KACHA, 2011). La fibre brute a été séchée à l'air libre avant d'être broyée et tamisée pour en extraire la fraction de particules de diamètre inférieur à 200 μm . La fraction ainsi sélectionnée a été lavée avec de l'eau distillée pendant 2 h, séparée de la solution par filtration sous vide, ensuite séchée à 80 °C pendant 48 h. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH de la solution devienne neutre, ensuite la sciure de bois ainsi lavée a été stockée dans des sachets étanches en plastique.

2.1.2 Colorant

Le colorant considéré dans cette étude est de couleur bleue dénommé Victoria Bleu Basique (Sigma-Aldrich), de très haut degré de pureté (98 %); il a été fourni par la société Fluka Analytical (Afrique du Sud). La figure 1 et le tableau 1 présentent, respectivement, sa structure moléculaire et ses principales caractéristiques. Il a été utilisé tel qu'il a été fourni, sans aucune purification préalable. Les solutions colorées à différentes concentrations ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, à l'aide de l'eau distillée.

2.1.3 Carton usagé (CU)

Le carton usagé utilisé provient d'un emballage de téléviseurs plasma de marque Maxi Power, importé en Algérie via l'exportateur chinois China International Limited. L'échantillon a été séché à l'air libre, puis fragmenté et tamisé pour en extraire la fraction de particules de diamètre inférieur à $200 \mu\text{m}$. La fraction ainsi sélectionnée a été séchée à 80°C pendant 48 h, puis refroidie dans un dessiccateur et finalement stockée dans des sachets étanches en plastique.

2.1.4 Caractérisation du CU

Un échantillon de CU ainsi préparé a été caractérisé par différentes techniques. Pour étudier la morphologie externe, la structure et la composition du matériau à l'échelle nanométrique, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, couplé à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de type Quanta 250 à filament de tungstène, fabriqué par la compagnie FEI (Eindhoven, Hollande). Ce microscope est couplé à un système analytique complet de microanalyse EDS (EDAX AMTEK, Octane Pro, États-Unis) géré par le logiciel TEAM. Le microscope est muni d'un porte-échantillon en métal et de forme circulaire auquel est collé l'échantillon à analyser en utilisant un ruban adhésif de carbone hautement conducteur. Le dispositif contenant l'échantillon est placé ensuite dans la chambre intérieure du microscope sur un vernier permettant de déplacer le matériau et de réaliser le balayage.

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un puissant diffractomètre de la nouvelle gamme D8 Advance A 25 ECO (BRUKER, Allemagne), utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\text{Cu } K\alpha$ -radiation) ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), à la tension de 40 kV et le courant de 25 mA, travaillant avec la configuration θ - θ et géré par le logiciel EVA.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sans préparation préalable des échantillons de CU, avant et après adsorption du colorant, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (α ALPHA-T FTIR BRUKER, Allemagne), piloté par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de réflectance totale atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste.

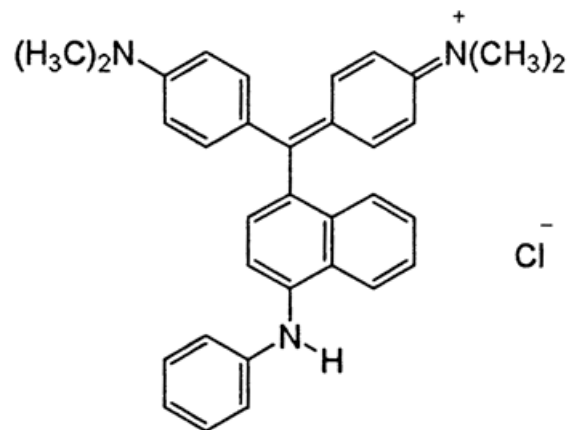


Figure 1. Structure chimique du colorant Victoria Bleu Basique. Chemical structure of Victoria Blue Basic dye.

Tableau 1. Principales caractéristiques du colorant Victoria Bleu Basique.

Table 1. Main characteristics of Victoria Blue Basic dye.

Caractéristique	Indication
Nom générique	Bleu Basique 26
Symbole	VBB
Classification	Colorant basique (cationique)
Numéro CI	44045
Masse molaire	$M = 506,10 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$
Formule moléculaire	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ClN}_3$
pK_a^a	8,25
λ_{max}^b	617 nm

^a K_a : constante d'acidité; $pK_a = -\log K_a$

^b Longueur d'onde d'absorption maximale

La surface spécifique BET du CU a été déterminée à l'aide d'un Micromeritics ASAP 2020 (Surface Area and Porosimetry Analyser, États-Unis). Le pH pour lequel la charge du matériau est égale à zéro (pH_{PZC}) a été déterminé suivant la méthode indiquée par CRINI et BADOT (2007).

2.2 Méthodes

L'étude de l'adsorption du colorant sur les deux adsorbants a été réalisée dans un réacteur fermé en régime discontinu. Les conditions opératoires influençant le rendement de la réaction ont été déterminées. Au début de chaque expérience, une quantité bien déterminée d'adsorbant a été dispersée dans 100 mL de solution de concentration initiale C_0 en colorant. Les mélanges réactionnels ont été agités à 600 rpm à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique chauffant, à température réglable, pendant un temps bien déterminé, à 25°C . À la fin de chaque expérience, l'adsorbant est séparé du mélange par centrifugation. La concentration résiduelle en colorant C est alors déterminée en utilisant un spectrophotomètre de type

Colorimeter Fisher Bioblock scientific 1100, doté de cellules en verre cylindrique ($\varnothing = 10$ mm), à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{max} = 617$ nm).

2.2.1 Influence du dosage de l'adsorbant

Pour situer l'influence du dosage de l'adsorbant sur l'adsorption du VBB, des masses croissantes de chaque matériau ont été ajoutées à des volumes de 100 mL de solutions colorées à 20 mg·L⁻¹ en VBB. Les mélanges sont agités pendant 1 h à une température de 25 °C. Les échantillons ainsi traités ont été centrifugés et la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie.

2.2.2 Effet du pH initial de la solution

Le comportement du colorant utilisé est très dépendant du pH de l'eau : au pH < 8, il est de couleur bleue et possède une longueur d'absorption maximale (λ_{max}) égale à 617 nm, mais aux pH > 8, il acquiert une couleur rouge, conduisant au changement de sa λ_{max} . Le tableau 1 indique que le pK_a du colorant est égal à 8,25, ce qui explique que ce comportement est dû au fait que le colorant possède deux formes, selon que le pH de la solution soit au-dessus ou au-dessous de 8.

L'influence du pH sur l'adsorption d'une série de solutions colorées à 20 mg·L⁻¹ en VBB a été suivie. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs de 3 à 7 en ajoutant quelques gouttes de solutions de HCl (0,1 N) ou de NaOH (1 N). Les dosages d'adsorbants utilisés sont, respectivement, 0,070 g pour la sciure de bois et de 0,025 g pour le carton usagé. Les mélanges ont été ensuite agités à 600 rpm pendant 60 min, à 25 °C. Les concentrations résiduelles en colorant ont été déterminées par spectrophotométrie.

2.2.3 Effet du temps de contact : cinétique

L'influence du temps de contact sur le rendement de la réaction a été suivie en utilisant, séparément, 0,070 g de SB et 0,025 g de CU dans des solutions colorées à 20 mg·L⁻¹ en VBB. Afin de déterminer le temps d'équilibre, les mélanges réactionnels ont été réglés sur les conditions opératoires de pH initial de la solution (pH = 6), de l'agitation magnétique (600 rpm) et de température de 25 °C.

2.2.4 Effet de la température : thermodynamique

L'étude de l'influence de la température lors de l'adsorption du VBB sur les deux solides a été réalisée aux températures de 288, 298, 308 et 318 K avec des volumes de 100 mL de solution colorée par le VBB à 20 mg·L⁻¹ et à pH = 6. Les dosages mis en œuvre pour cette étude étaient de 0,07 g pour la sciure de bois et de 0,025 g pour le carton usagé. Les mélanges ont été agités jusqu'à l'équilibre sous une vitesse de 600 rpm. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde λ_{max} du colorant.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation du CU

L'examen microscopique du CU à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) montre une structure filamenteuse due à la présence de fibres celluloseuses constituées d'une suite de molécules de glucose. Ces fibres sont aussi bien courtes que longues et plus ou moins larges ou épaisses. Elles sont rangées de manière aléatoire, laissant apparaître des cavités et des canaux (Figure 2). Le spectre EDX (Figure 3) indique que le matériau est composé essentiellement de carbone (51,03 %) et d'oxygène (44,87 %).

L'analyse du CU par rayons X montre que le matériau est constitué de 57,1 % d'un état amorphe et de 42,9 % d'un état cristallin. Cette faible cristallinité ne permet pas au matériau de développer une grande surface spécifique. Le diffractogramme DRX de l'échantillon (Figure 4) présente plusieurs pics caractéristiques de cellulose, de calcite et de cellulose ammoniacale, dont la teneur est respectivement égale à 50, 36,5 et 13,4 %.

Le spectre IRTF du CU enregistré entre 400 et 4000 cm⁻¹ est représenté sur la figure 5. Le spectre présente les caractéristiques de la cellulose, dont la bande large qui apparaît entre 3 320 - 3 330 cm⁻¹ liée à la vibration d'élongation de la liaison O-H. Celles observées à 872 et 659 cm⁻¹ sont caractéristiques de la déformation par cisaillement de la liaison C-H dans le cycle aromatique. La bande de déformation des molécules d'eau peut être attribuée à celle observée aux environs de 1 580 cm⁻¹. À 1 425 cm⁻¹ on distingue la bande de la liaison C-C (aromatique). Les bandes caractéristiques liées à la vibration d'étirement O-C-C, apparaissent à 1 158 et 1 160 cm⁻¹.

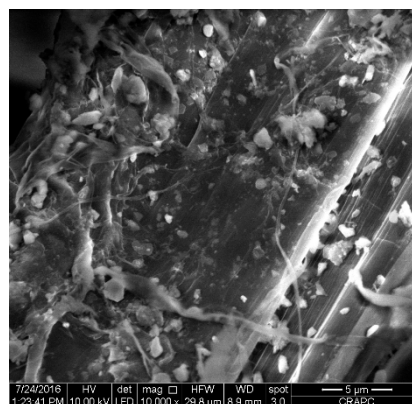


Figure 2. Image MEB du carton usagé.
SEM image of used cardboard.

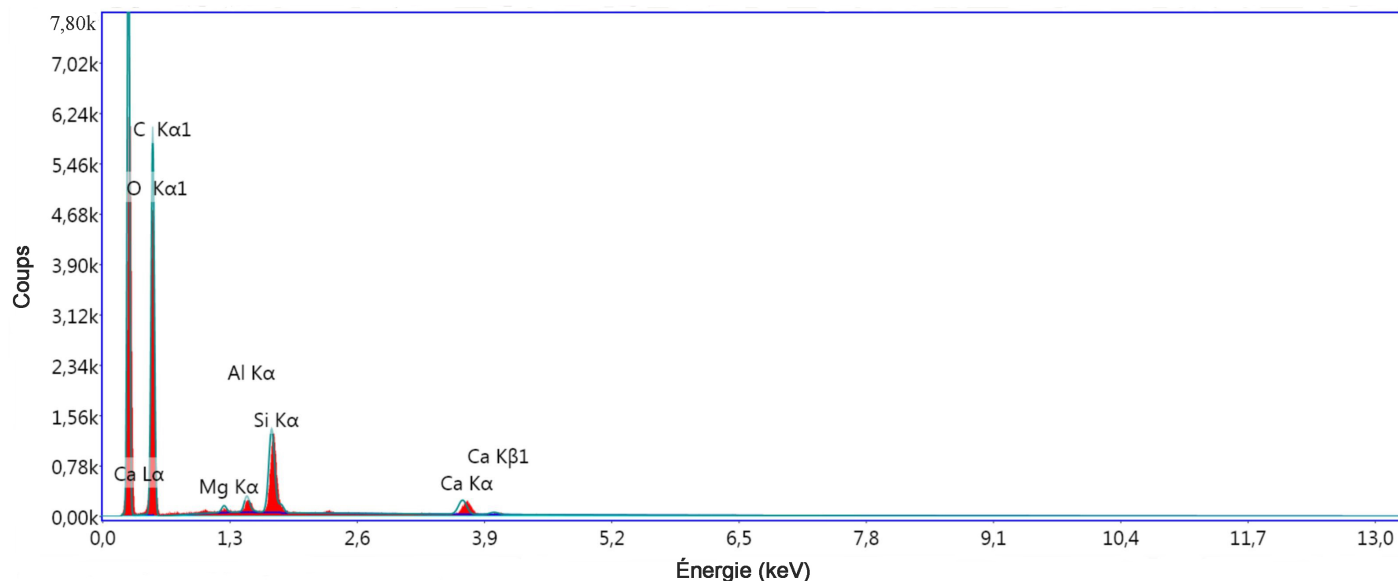


Figure 3. Pics du spectre EDX du carton usagé.
Peaks of the EDX spectrum of used cardboard.

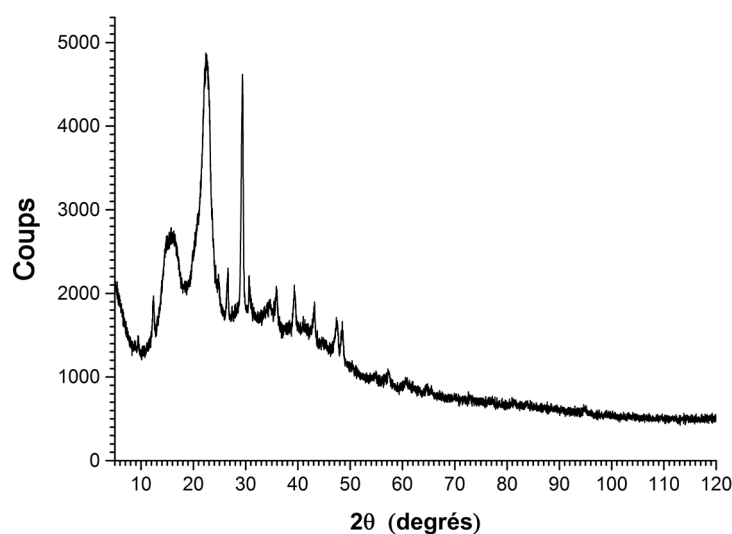


Figure 4. Diffractogramme DRX du carton usagé.
X-ray diffractogram of used cardboard.

La surface spécifique du CU, déterminée à la pression relative $p/p^{\circ} = 0,296026227$, a été trouvée égale à $1,0192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume total des pores dont le diamètre est inférieur à $187,21 \text{ nm}$, déterminé à la pression relative $p/p^{\circ} = 0,989661564$, est égal à $0,003640 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et la largeur moyenne des pores est de $14,28481 \text{ nm}$. La taille moyenne des particules est de l'ordre de $5,886 \mu\text{m}$.

3.2 Effet du dosage de l'adsorbant

Le dosage de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant la réaction d'adsorption. Celui-ci assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution. Néanmoins, ce dosage doit être bien étudié : un nombre de sites insuffisant crée une saturation non efficace, due à l'encombrement des espèces à adsorber autour des sites; par contre, un nombre de sites en excès favorise des interactions entre les sites occupés par les espèces adsorbées et ceux libres.

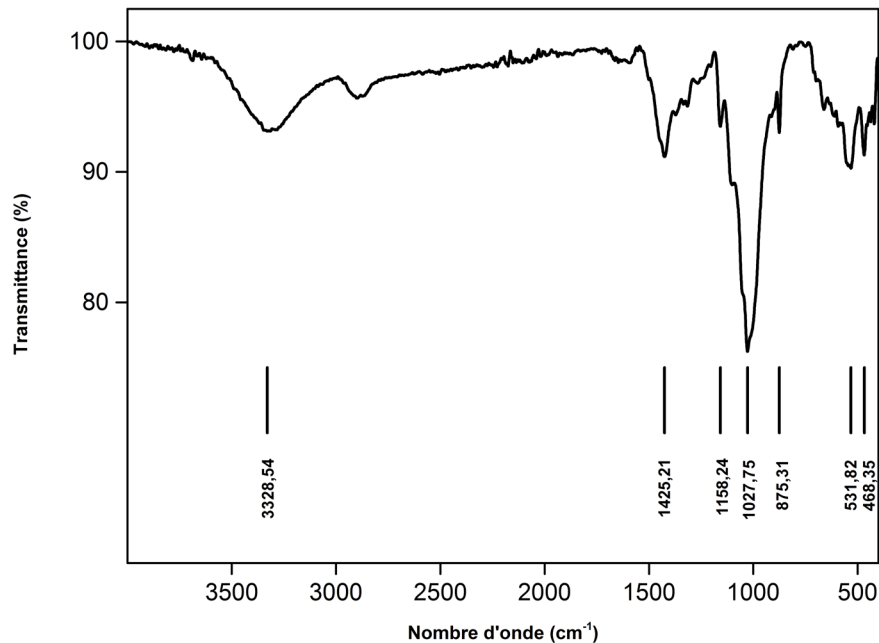


Figure 5. Spectre IRTF du carton usagé.
FTIR spectrum of used cardboard.

Le dosage des deux adsorbants a été étudié entre 0,005 et 0,900 g, pour le carton usagé et entre 0,200 et 1,000 g pour la sciure de bois. La figure 6 exprime la dépendance entre le dosage utilisé et le pourcentage d'élimination du colorant à partir de la solution. Il est aisé de voir que le carton usagé est plus efficace que la sciure de bois pour les faibles dosages; on atteint 94 % d'élimination avec un dosage de 0,025 g pour le carton usagé, alors qu'avec la sciure de bois ce pourcentage nécessite un dosage environ deux fois et demi supérieur (0,070 g) et la quantité de colorant extraite à ce niveau est de l'ordre de $75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement pour le carton usagé et la sciure de bois.

Il est observé sur la figure 6 que la rétention du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en solution pour les deux adsorbants, d'abord avec des quantités extraites importantes de colorant, ensuite un ralentissement de la fixation est observé au fur et à mesure que les masses des adsorbants deviennent conséquentes en solution. Enfin, un plateau indiquant un équilibre entre l'adsorption et la désorption est observé pour les masses supérieures. Ce phénomène est attribué à un épuisement du soluté dissout en solution.

3.3 Influence du pH initial

L'influence du pH initial des solutions colorées a été étudiée entre pH 3 et 7. Il n'était pas possible d'étendre cette échelle aux valeurs de pH supérieures pour garder la même forme du

colorant pendant les manipulations. La figure 7 exprime cette dépendance pour des dosages de carton et de sciure de bois, respectivement égaux à 0,025 g et 0,07 g. Nous pouvons en retenir d'abord, que les deux adsorbants ont pratiquement le même comportement, avec une rétention maximale du colorant au pH situé entre 6 et 7. Le pH du milieu, pour lequel la charge portée par la surface du matériau est nulle (pH_{PZC}), a été trouvé égal à 7,93, ce qui explique que le taux de rétention du colorant augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre le maximum à $\text{pH} = 7$. Il a été obtenu 96 % d'élimination par le CU et 89 % d'élimination par la SB. Par ailleurs, les quantités fixées par le carton sont plus importantes comparées à celles fixées par la sciure de bois pour les dosages utilisés. Pour un pH initial égal à 6, les quantités extraites sont de l'ordre de $76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement pour le CU et la SB.

3.4 Cinétique de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui exprime le partage d'un soluté entre la solution où il est dissout et le solide sur lequel il se fixe. Ce phénomène a lieu aux interfaces solide-liquide et il est quantifié suivant le taux de transfert de masse de l'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant. Comme il n'est pas toujours facile de préciser la surface exacte de l'adsorbant intervenant dans ce déplacement (CHITOUR, 2004), il sera utile de rapporter certaines informations concernant le mécanisme de ce déplacement depuis la solution jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant. L'adsorption des colorants sur les

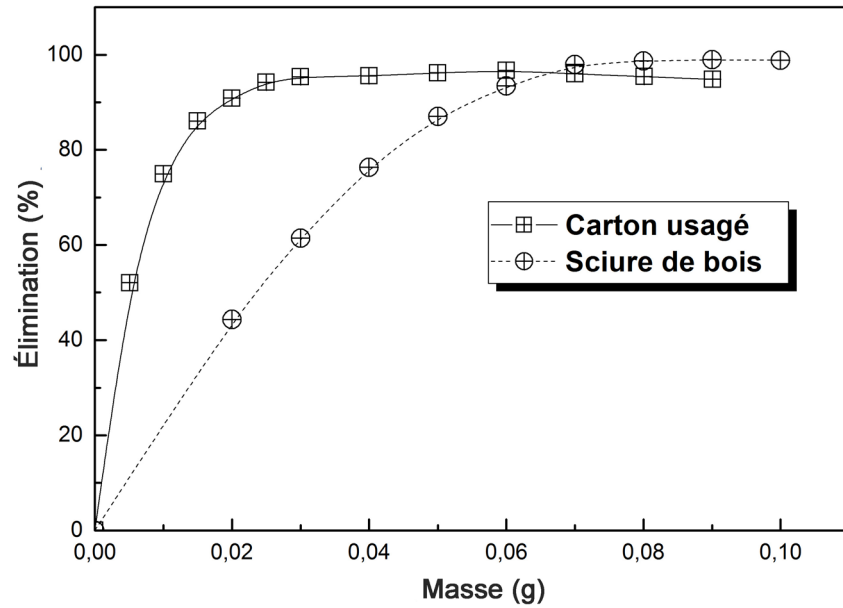


Figure 6. Influence du dosage de l'adsorbant sur l'élimination du colorant Victoria Bleu Basique en solution aqueuse ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
Effect of the adsorbent dosage on Victoria Blue Basic dye removal from aqueous solution ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

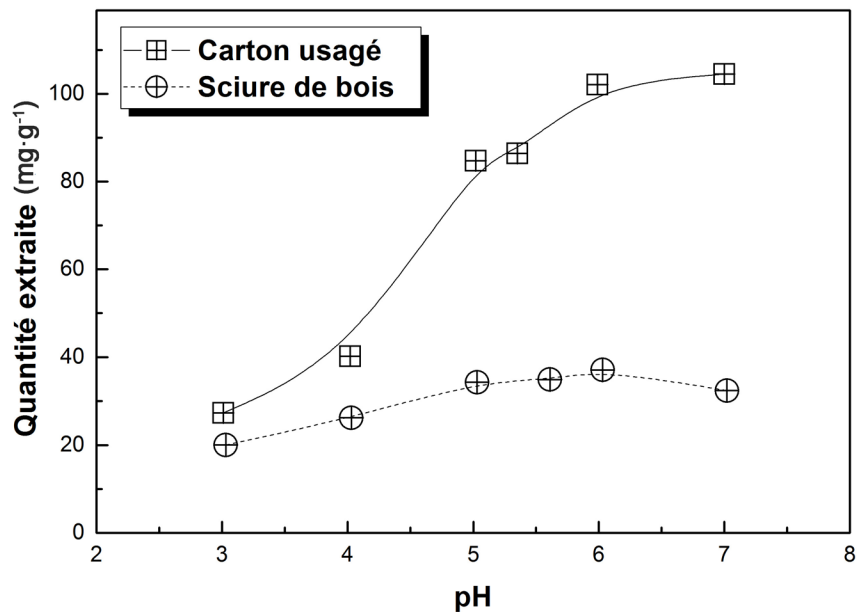


Figure 7. Influence du pH initial des solutions sur la quantité extraite du colorant Victoria Bleu Basique ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0,025 \text{ g}$, $m_{SD} = 0,07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
Effect of initial pH of the solutions on Victoria Blue Basic dye extracted amounts ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0,025 \text{ g}$, $m_{SD} = 0,07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

bio-adsorbants a été avérée chimique dans beaucoup de cas (HO et MCKAY, 1998); cela implique que la réaction entre les groupements de surface de l'adsorbant et les ions du colorant basique en solution représente une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption. Néanmoins, pour atteindre la surface interne du matériau, les processus de diffusion externe (interparticulaire) ou interne (intraparticulaire) peuvent aussi être pris en considération dans la détermination de l'étape limitante (BELAID *et al.*, 2013).

3.4.1 Influence du temps de contact

Le temps de contact a été suivi entre 0 et 240 min pour le carton usagé et la sciure de bois. La figure 8 montre que les allures des courbes se diffèrent l'une de l'autre : celle qui correspond au carton usagé présente deux pentes presque perpendiculaires, dont la première est verticale indiquant une fixation très rapide de quantités importantes de colorant pendant les 30 premières minutes de la réaction, et la deuxième est horizontale présentant un plateau d'équilibre à partir de 40 min. L'adsorption du colorant dans ce cas laisse supposer l'existence d'une grande affinité entre l'adsorbant et les cations du colorant, vu que la masse utilisée est relativement faible. Par contre, la fixation des molécules de colorant sur la sciure de bois semble moins rapide, ce qui est visible à partir de la figure 8. En effet, la courbe présente deux parties dont l'une indique que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation du temps de contact pendant les 60 premières minutes, puis l'équilibre est établi à partir de 70 min. Dans les deux cas, l'adsorption rapide des molécules du colorant est attribuée à l'existence de sites libres pendant les premières minutes, mais au fur et à mesure les sites se saturent et le nombre de sites libres est réduit. Les quantités extraites de colorant sont beaucoup plus importantes dans le cas du carton (>67 mg.g⁻¹ à 40 min) que celles extraites avec la sciure de bois (28 mg.g⁻¹ à 90 min).

3.4.2 Cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation 1 de Lagergren (LAGERGREN, 1898) exprime la forme développée du pseudo-premier ordre :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

où q_t (mg.g⁻¹) et q_e (mg.g⁻¹) sont les quantités d'adsorbat extraites aux temps t et à l'équilibre, respectivement; k_1 (min⁻¹) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

Les constantes du pseudo-premier ordre sont extrapolées à partir de la courbe $\log(q_e - q_t)$ vs t . Au vu des valeurs calculées de k_1 , q_e et r^2 pour les deux adsorbants (Tableau 2), il s'avère que le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas bien la réaction d'adsorption. Ce modèle, en faveur d'une diffusion interparticulaire contrôlée (ALLEN *et al.*, 2005), est désavoué par les valeurs expérimentales des quantités de colorant adsorbées.

3.4.3 Cinétique de pseudo-second ordre

L'équation 2 exprime la forme développée du pseudo-second ordre (HO et MCKAY, 1999) :

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

q_t (mg.g⁻¹) et q_e (mg.g⁻¹) sont les quantités d'adsorbat extraites aux temps t et à l'équilibre, respectivement; k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre.

En traçant les courbes $1/q_t$ vs t , il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre. La figure 9 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement. Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption (Tableau 2). Les valeurs de q_e calculées pour les concentrations de colorant utilisées, reflètent bien celles obtenues expérimentalement pour les deux adsorbants, avec des coefficients de régression (r^2) très proches de l'unité (Tableau 2). Cet ordre de réaction laisse prédire une chimisorption dont la diffusion intraparticulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle de ce processus (HO et MCKAY, 1999).

3.4.4 Phénomènes de diffusion

Ces phénomènes expriment le déplacement des molécules (ou ions) de la solution vers la surface du solide (l'adsorbant). Les deux types de diffusion, d'abord externe (diffusion interparticulaire) puis interne (diffusion intraparticulaire) peuvent parfois être des étapes limitatives pour un processus d'adsorption. Pour confirmer l'intervention de telle ou telle diffusion dans le processus global, les résultats expérimentaux doivent s'aligner sur leurs modèles mathématiques déjà établis (KUMAR, 2007).

3.4.4.1 Diffusion interparticulaire

La forme linéaire de l'équation de ce type de diffusion est donnée par l'équation 3 :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k' \left(\frac{a}{V} \right) t = k' t \quad (3)$$

où C_e (mg.L⁻¹) est la concentration à l'équilibre du soluté en solution; a est l'aire de l'interface solide/liquide; V est le volume de solution; k' est la constante de vitesse de la diffusion interparticulaire.

Le tracé de $\ln([C_0 - C_e]/[C_t - C_e])$ vs t permet d'atteindre les valeurs des constantes de ce modèle. Au vu des valeurs obtenues de k' et de r^2 , nous constatons que ce modèle ne conduit pas à une bonne corrélation des points expérimentaux, pour les

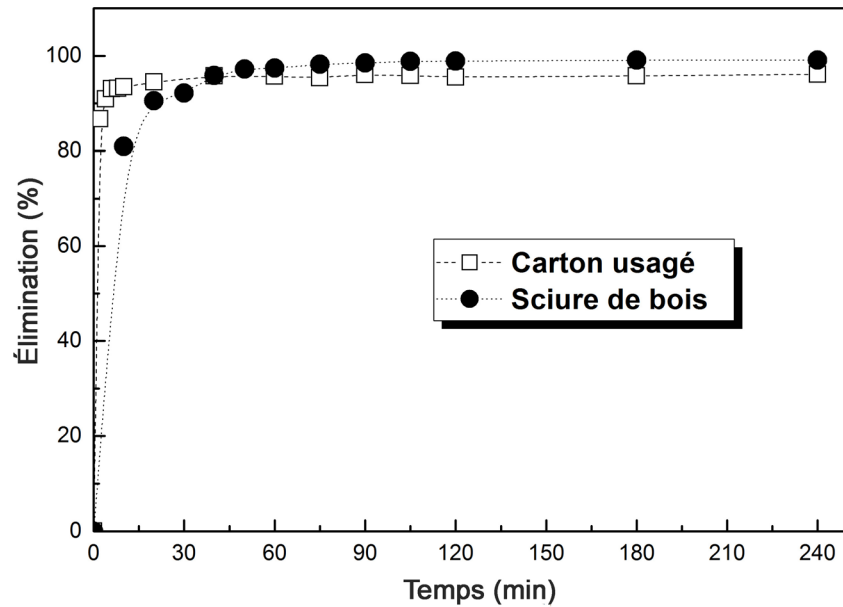


Figure 8. Influence du temps de contact sur l'élimination du colorant Victoria Bleu Basique par les adsorbants ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0,025 \text{ g}$, $m_{SD} = 0,07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$).
Effect of contact time on the Victoria Blue Basic dye removal by adsorbents ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0.025 \text{ g}$, $m_{SD} = 0.07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Tableau 2. Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur les deux adsorbants.

Table 2. Kinetic parameters of Victoria Blue Basic dye adsorption on adsorbents.

Modèles cinétiques	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Carton usagé	Sciure de bois
Pseudo-premier ordre	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,02355	0,02802
	$q_{e(cal)} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	3,33749	2,97721
	r^2	0,5354	0,9200
Pseudo-second ordre	$K_2 \text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	0,03181	0,01920
	$q_{e(cal)} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	67,93478	28,53881
	r^2	0,9999	0,9999
Diffusion intraparticulaire	$K_{id} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}\text{)}$	0,13299	0,15830
	$C \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	65,86	26,58
	r^2	0,9692	0,9746
Données expérimentales	$q_{e(exp)} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	67,85	28,251

deux adsorbants, ce qui nous permet de dire que la diffusion interparticulaire ne représente pas une étape limitative dans le processus de l'adsorption du colorant sur les deux adsorbants. Les sites d'adsorption actifs que comportent les adsorbants sur leur surface externe sont facilement accessibles aux cations du colorant.

3.4.4.2 Diffusion intraparticulaire

La forme linéaire de l'équation de ce type de diffusion est donnée par l'équation 4 :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

où k_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire; C est une constante.

Le tracé de q_t vs $t^{1/2}$ qui représente une droite dont la pente est égale à k_{id} et la coordonnée à l'origine égale à C qui peut, selon le cas, passer ou non par l'origine, permet d'atteindre les valeurs des constantes de ce modèle.

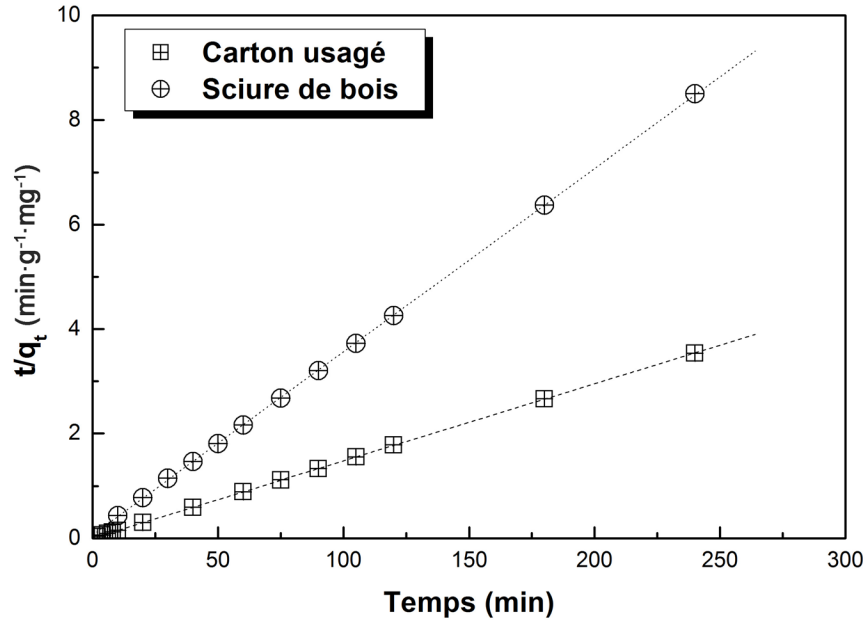


Figure 9. Ajustement de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique au modèle de pseudo-second ordre.
Adjustment of Victoria Blue Basic dye adsorption to the pseudo-second order model.

La figure 10 montre que la diffusion intraparticulaire, pas très représentative de la cinétique de l'adsorption dans les premières minutes du temps de contact, commence à avoir de l'importance au fur et à mesure que l'avancement de la réaction augmente. La réaction de surface est donc plus rapide dans les premières minutes du temps de contact, à cause de la disponibilité de sites libres sur la surface des deux matériaux. Le tableau 2 montre que les points expérimentaux peuvent être ajustés à ce modèle sur une large plage du temps de contact avec un bon coefficient de régression r^2 , en particulier avec la sciure de bois. Cela nous laisse dire que la diffusion intraparticulaire, négligeable au début de la réaction, devient une étape importante dans le contrôle de la cinétique du processus d'adsorption. KATARIA *et al.*, (2016) indiquent que si la droite ne passe pas par l'origine ($C \neq 0$), la diffusion intraparticulaire devient la seule étape limitative du processus d'adsorption.

3.5 Influence de la température : thermodynamique

Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbant de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption.

L'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur les deux adsorbants a été étudiée entre $T = 288$ K et $T = 318$ K. La courbe de la figure 11 présente l'effet de la température dans les deux cas et montre que le taux de rétention augmente avec l'augmentation de la température, ce qui nous amène à dire que le processus de l'adsorption serait endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

Les équilibres thermodynamiques de l'adsorption peuvent être exprimés par les équations 5, 6 et 7 :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (7)$$

où K_d ($L \cdot g^{-1}$) est la constante de distribution; R ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) est la constante des gaz parfaits; T (K) est la température absolue.

Le tracé de K_d vs $(1/T)$ donne une droite dont la pente est égale à $-\Delta H^\circ/R$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\Delta S^\circ/R$. À partir de la figure 11, nous pouvons, par extrapolation, calculer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption : l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°). Le tableau 3 présente les résultats obtenus pour les deux adsorbants. Les valeurs des trois paramètres indiquent

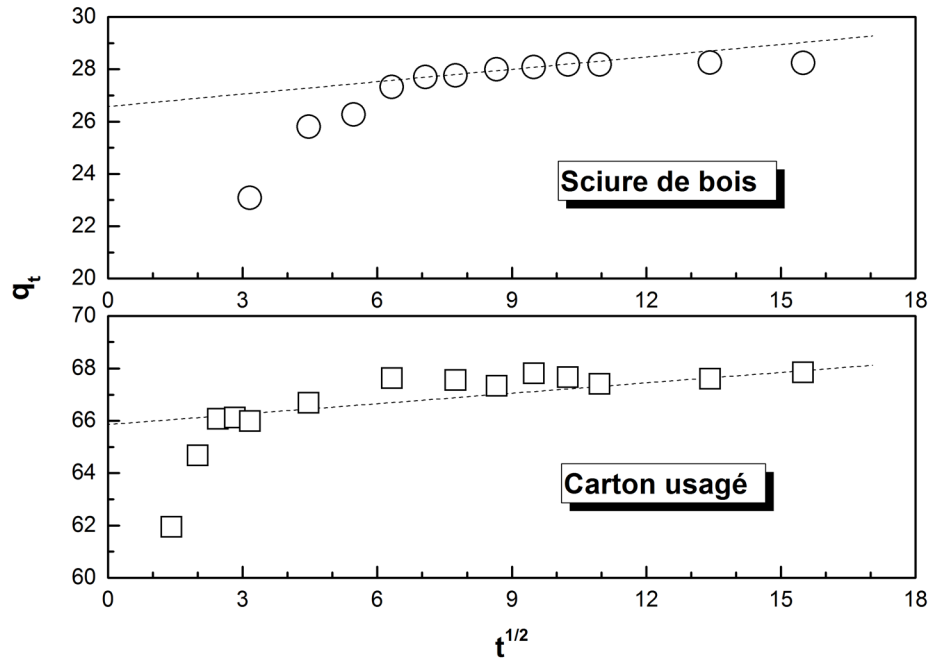


Figure 10. Ajustement de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique au modèle de diffusion intra-particulaire.
Adjustment of Victoria Blue Basic dye adsorption to the intra-particle diffusion model.

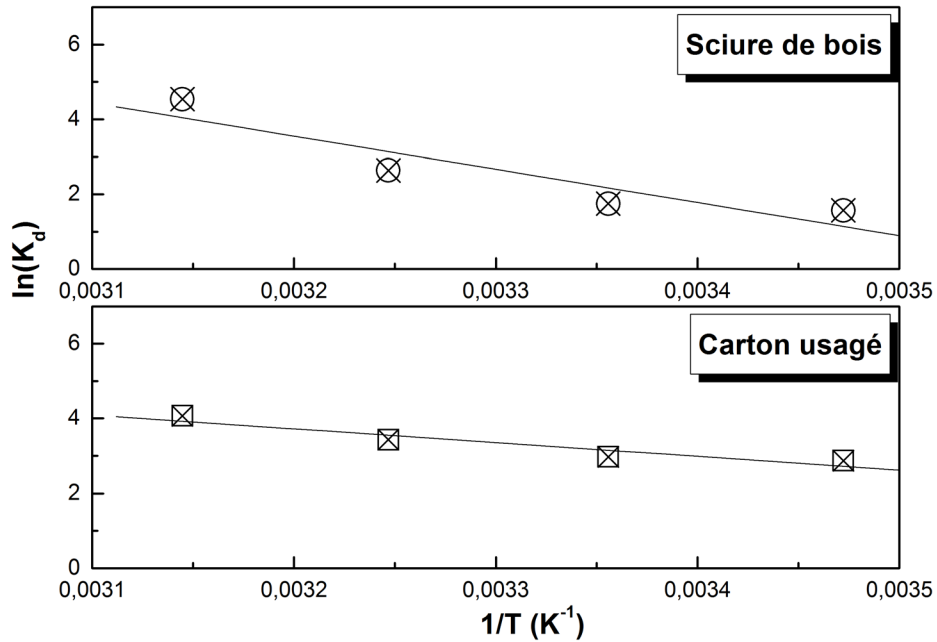


Figure 11. Effet de la température sur l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique ($C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0,025 \text{ g}$, $m_{SB} = 0,07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 40 \text{ min}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$).
Temperature effect on the adsorption of Victoria Blue Basic dye ($C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{UC} = 0.025 \text{ g}$, $m_{SB} = 0.07 \text{ g}$, $V = 100 \text{ mL}$, $t = 40 \text{ min}$, $v = 600 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 6$).

Tableau 3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur les deux adsorbants.

Table 3. Thermodynamic parameters of Victoria Blue Basic dye adsorption on adsorbents.

Paramètres	$\ln K_d$	T (K)	ΔS° (J·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	r^2
Sciure de bois	1,56776	288	265,44	73,717	-3,75	0,8453
	1,75104	298			-4,34	
	2,63703	308			-6,75	
	4,53944	318			-12,00	
Carton usagé	2,87049	288	128,81	30,584	-6,87	0,9014
	2,97368	298			-7,37	
	3,43073	308			-8,79	
	4,06973	318			-10,76	

que le processus d'adsorption du colorant, dans les deux cas, est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que de possibles interactions entre ions adsorbés et/ou les ions non adsorbés font augmenter l'entropie standard ($\Delta S^\circ > 0$). En plus, il est à supposer dans le cas du CU que la rétention des molécules du colorant ne se fait pas, peut-être, en simple monocouche, mais suivant une distribution particulière. SELLAOUI *et al.*, (2015) indiquent que l'agitation thermique influe sur le nombre de couches adsorbées, créant une augmentation du désordre autour des sites. Cela conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée en raison de l'adsorption endothermique qui n'est pas habituelle dans un phénomène classique d'adsorption. Par ailleurs, la valeur de ΔH° , calculée pour le CU est inférieure à 40 kJ·mol⁻¹, tandis que celle pour le cas de la SB, beaucoup plus grande, est supérieure à 40 kJ·mol⁻¹ (Tableau 3). Le type d'adsorption dans ce cas n'est pas le même pour les deux adsorbants.

3.6 Isothermes d'adsorption

Ce sont les courbes tracées à température constante et exprimant les quantités de l'adsorbat, extraites de la solution, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre [$q_e = f(Ce)$]. Pour élucider le type de rétention de l'adsorbat sur l'adsorbant, plusieurs modèles à deux constantes (ex. Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich) d'une part et à trois constantes (ex. Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich et Toth) d'autre part, sont utilisés.

Pour situer le type de distribution des cations colorés sur les deux adsorbants, nous avons utilisé les quatre modèles suivants exprimant différentes distributions de l'adsorbat sur les sites de l'adsorbant : Langmuir, Freundlich, Elovich et Redlich-Peterson. Le modèle de Langmuir traduit une fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par l'équation 8 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

où q_e (mg·g⁻¹) est la capacité d'adsorption à l'équilibre; q_m (mg·g⁻¹) est la capacité d'adsorption de saturation et K_L (L·mg⁻¹) est la constante de Langmuir.

Pour indiquer si l'adsorption est favorable ou non suivant ce modèle, on utilise généralement le paramètre R_L , dit paramètre d'équilibre, exprimé par l'équation 9 :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

Celui-ci indique que l'adsorption est favorable lorsque ($0 < R_L < 1$) et non favorable lorsque ($R_L > 1$). Les constantes de ce modèle peuvent être calculées, par extrapolation, à partir de la droite Ce/q_e vs Ce .

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat. La valeur de ($0 < 1/n < 1$) indique que l'adsorption est favorable.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation 10 :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

où q_e (mg·g⁻¹) est la capacité d'adsorption à l'équilibre; n et K_F [(mg·g⁻¹(L·mg⁻¹)^{1/n})] sont les constantes de Freundlich. Les constantes de ce modèle peuvent être calculées, par extrapolation, à partir de la droite $\log q_e$ vs $\log Ce$.

La relation d'Elovich exprime l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, tout en avançant que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui suppose une adsorption en multicouche. La forme linéaire de l'équation d'Elovich est donnée par l'équation 11 :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E)q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (11)$$

où q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et de saturation respectivement et K_E ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) est la constante d'Elovich. Le tracé de $\ln(q_e/C_e)$ vs q_e permet d'atteindre les valeurs de q_m et K_E .

Le modèle de Redlich-Peterson combine les paramètres des équations de Langmuir et ceux de Freundlich. Le mécanisme d'adsorption est hybride, il peut être appliqué à la fois au système homogène ou hétérogène et ne peut suivre une adsorption en monocouche idéale. Plusieurs auteurs (ALLEN *et al.*, 2005; KUMAR, 2007) proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide.

La forme linéaire de l'équation de Redlich-Peterson est donnée par l'équation 12 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{K_L^{n-1}}{q_m} C_e^n \quad (12)$$

où q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et de saturation respectivement; K_L est la constante de Langmuir et n est la constante de Freundlich.

Le tableau 4 donne les valeurs calculées des constantes des quatre modèles, avec leurs coefficients de régression (r^2) respectifs. De la revue des résultats de calcul, il ressort que le modèle qui reflète le mieux le phénomène d'adsorption des cations du colorant sur la sciure de bois est celui de Langmuir, qui s'ajuste bien sur tous les points déterminés expérimentalement, avec le paramètre d'équilibre R_L trouvé égal à 0,893 ($0 < R_L < 1$), ce qui signifie que l'adsorption est favorable. Le coefficient de régression r^2 est aussi le meilleur par rapport aux autres modèles utilisés ($r^2 = 0,9998$). La capacité d'adsorption calculée ($q_{max}^{cal} = 40,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est pratiquement celle déterminée expérimentalement ($40,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Enfin, la forme non linéaire de ce modèle est superposable sur celle expérimentale (Tableau 4). Ceci nous amène à dire que la fixation du VBB sur la sciure de bois est réalisée en monocouche sur des sites d'adsorptions énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant.

Ces constatations faites dans le cas de la sciure de bois ne sont pas toujours valables dans le cas du carton usagé. En effet, et surtout pour les faibles concentrations, on observe que plus d'un modèle peut être valable pour exprimer le mode de rétention. Les modèles de Langmuir (adsorption en monocouche), d'Elovich et Redlich-Peterson (adsorption en multicouches) possèdent des r^2 comparables (0,9848, 0,9860 et 0,9795, respectivement). D'autre part, les capacités d'adsorption ($q_{max}^{cal} = 233, 186$ et $204 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ne sont pas loin de celle déterminée expérimentalement ($q_{max}^{exp} = 205 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Les formes non linéaires des équations des trois modèles passent par la majorité des points expérimentaux, ce qui laisse supposer que l'adsorption n'est, peut-être, pas traduite par aucun de ces modèles (Figure 12). SELLAOUI *et al.* (2015), indiquent que

Tableau 4. Application des modèles des isothermes à l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur les deux adsorbants.

Table 4. Isotherm models applied for Victoria Blue Basic dye adsorption on adsorbents.

Modèles des isothermes	Paramètres	Valeurs des paramètres	
		Carton usagé	Sciure de bois
Freundlich	n	1,32	5,25
	K_F [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$]	65,4875	22,7480
	r^2	0,9687	0,8802
Langmuir	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	232,56	40,95
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,54569	1,99184
	R_L	0,960	0,893
	r^2	0,9848	0,9998
Elovich	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	185,87	6,56
	K_E ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,61375	143,043
	r^2	0,9860	0,9057
Redlich - Peterson	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	203,79	39,07
	n	0,95	0,99
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,71532	2,4099
	r^2	0,9795	0,9998

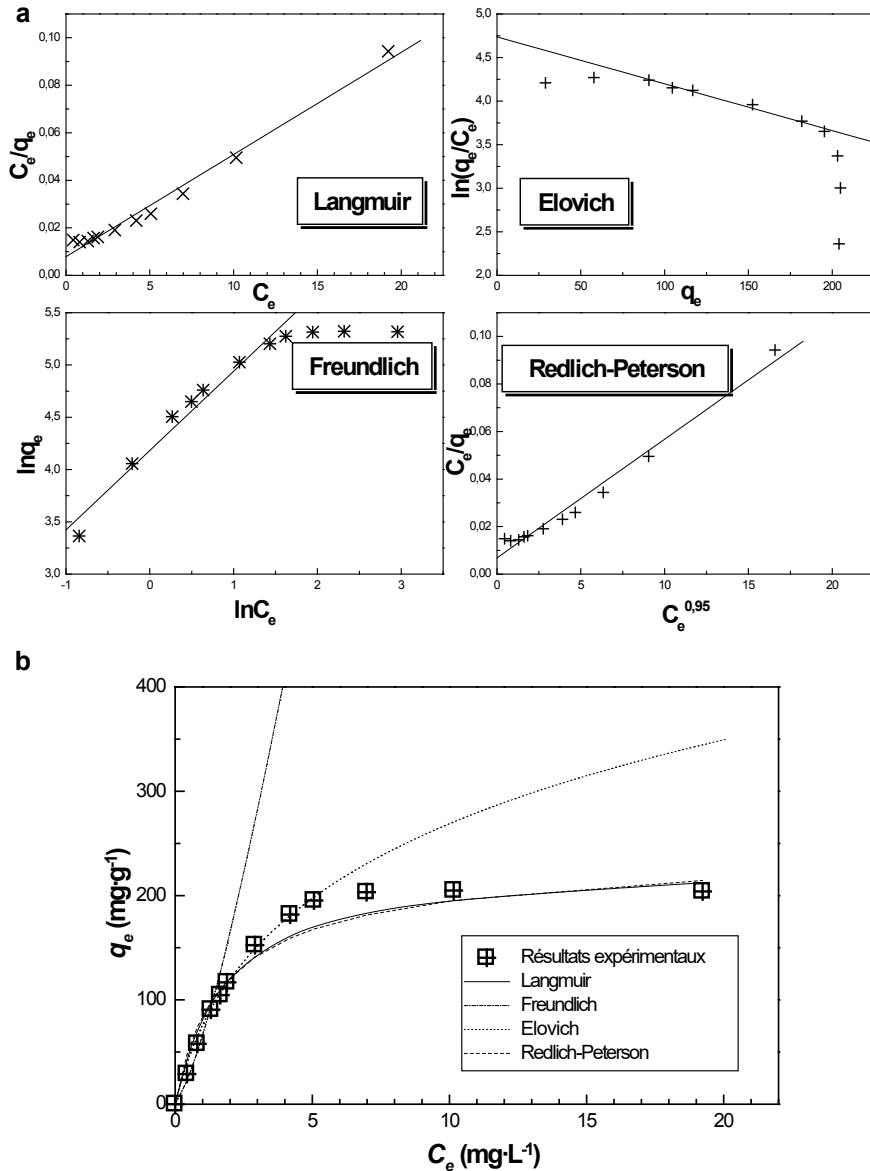


Figure 12. Isothermes d'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique sur le carton usagé : a) formes linéaires et b) formes non linéaires.

Adsorption isotherms of Victoria Blue Basic dye on used cardboard: a) linear forms and b) nonlinear forms.

le phénomène d'adsorption est souvent contrôlé par quatre paramètres :

- i. le nombre de molécules par site (n) qui représente le nombre de molécules qui seraient liées dans la solution juste avant l'adsorption et qui seraient adsorbées sur le site récepteur sous forme d'un agrégat, soit en une molécule par site ou deux molécules par site;
- ii. la densité des sites récepteurs, qui a une relation avec l'accessibilité aux sites par les molécules pendant l'agrégation;
- iii. le nombre total de couches, qui a une relation avec l'agitation thermique qui influe sur le nombre de couches adsorbées, créant une augmentation du désordre autour des sites;

- iv. la quantité adsorbée après saturation totale des sites, qui dépend de la température dont l'augmentation conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée.

Toutes ces constatations nous conduisent à supposer que le mécanisme de la rétention sur le CU, matériau caractérisé par une surface spécifique modérée ($S = 1,0192 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une cristallinité faible, suit une distribution particulière qui reste à élucider.

Cette supposition est renforcée par les résultats de la thermodynamique, qui indiquent une augmentation de désordre ($\Delta S > 0$). La figure 13 est en accord avec cette

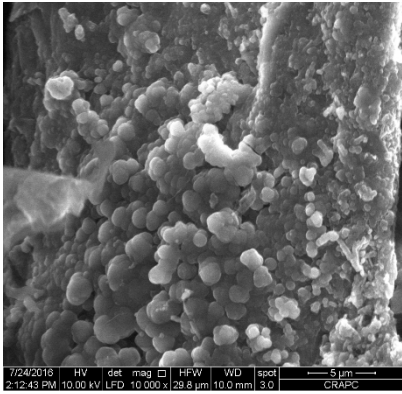


Figure 13. Image MEB du carton usagé après adsorption du colorant Victoria Bleu Basique.
SEM image of used cardboard after adsorption of Victoria Blue Basic dye.

supposition, puisqu'on y remarque une agglomération de particules sur la fibre du carton usagé.

Les pics du spectre EDX du carton usagé après adsorption (Figure 14) indiquent l'apparition de ceux de l'azote (N) et du chlore (Cl) à la place de ceux du calcium (Ca) et du magnésium (Mg). Le spectre infrarouge du carton usagé après adsorption (Figure 15) va dans le même sens, puisqu'on y remarque la disparition de bandes et apparition de nouvelles bandes. À partir de ces deux figures, nous pouvons conclure qu'il y a eu effectivement une réaction entre le colorant et les fonctions de surface de l'adsorbant. L'étude de la fixation d'autres colorants comme adsorbats peut conduire à éclaircir le mécanisme de l'adsorption.

La comparaison des capacités d'adsorption des adsorbants utilisés dans cette étude avec celles d'autres adsorbants cités dans la littérature scientifique a été donnée sur le tableau 5. Les valeurs indiquées montrent que la capacité d'adsorption du carton usagé se place parmi les meilleures en matière de rétention des colorants basiques.

4. CONCLUSION

L'adsorption du colorant VBB sur le carton usagé et la sciure de bois a fait l'essentiel de cette étude. L'étude des cinétiques, de la thermodynamique et des équilibres a été exploitée pour identifier les mécanismes de la rétention. La réaction de surface, plus rapide avec le carton usagé, suit le modèle de pseudo-second ordre dans les deux cas. Cet ordre de réaction est en faveur d'une chimisorption dont la diffusion intraparticulaire représente une étape non négligeable dans le contrôle de la cinétique du processus global d'adsorption.

L'adsorption s'effectue au pH situé entre 6 et 7, avec fixation de quantités plus importantes sur le carton usagé, pour les dosages utilisés. Le processus d'adsorption du colorant, dans les deux cas, est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que de possibles interactions entre ions adsorbés et ceux en solution font augmenter l'entropie standard ($\Delta S^\circ > 0$). Les valeurs élevées de ΔH° , notamment dans le cas de la sciure de bois, indiquent qu'il s'agit bien d'une chimisorption.

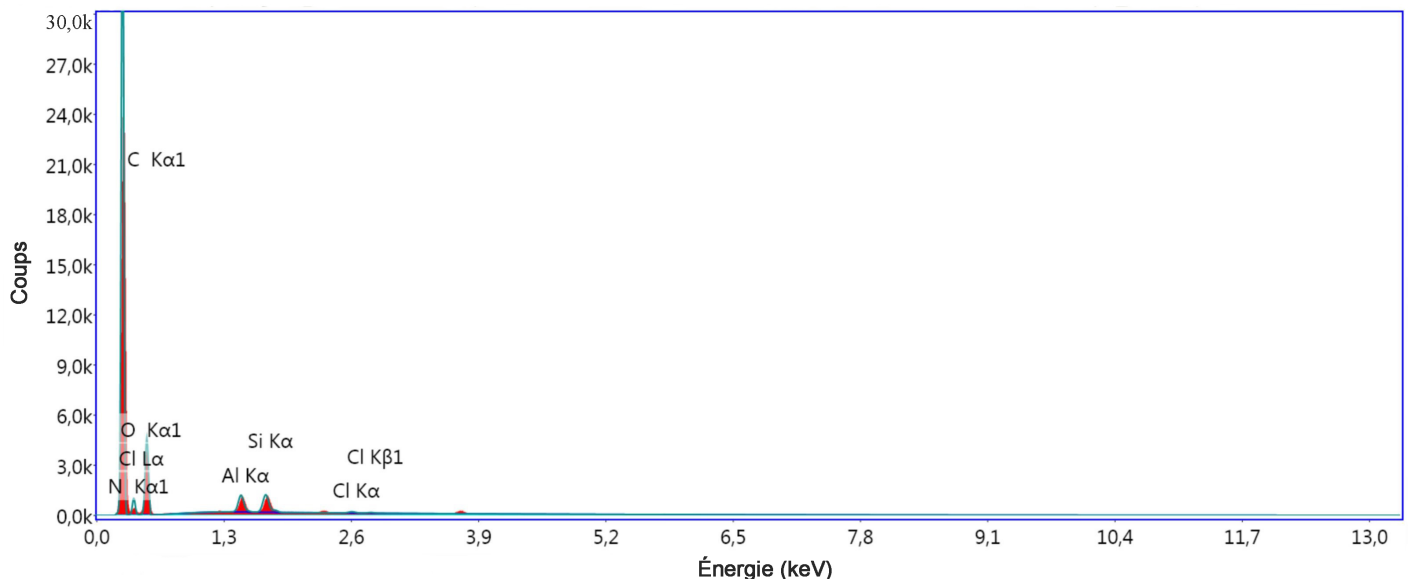


Figure 14. Pics du spectre EDX du carton usagé après adsorption du colorant Victoria Bleu Basique.
Peaks of the EDX spectrum of used cardboard after adsorption of Victoria Blue Basic dye.

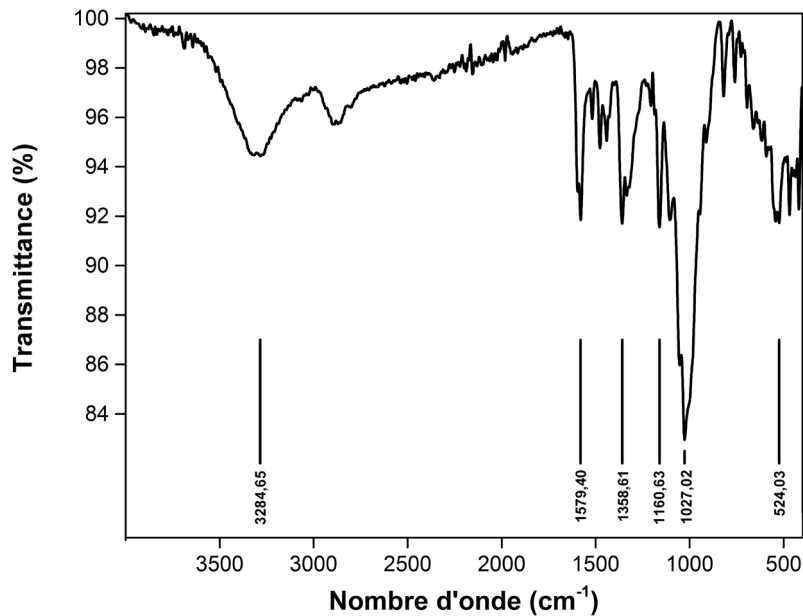


Figure 15. Spectre FTIR du carton usagé après adsorption du colorant Victoria Bleu Basique.
FTIR spectrum of used cardboard after adsorption of Victoria Blue Basic dye.

Tableau 5. Comparaison des capacités d'adsorption de certains adsorbants pour l'élimination des colorants basiques à partir des solutions aqueuses.

Table 5. Comparative adsorption capacities of certain adsorbents for basic dyes removal from aqueous solutions.

Adsorbant	Colorant	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Référence
Coquille de noisette	Bleu de méthylène	76	FERRERO, 2007
Sciure de bois (SB) traitée par formaldéhyde	Vert malachite	27	GRAK <i>et al.</i> , 2003
SB traitée par acide sulfurique	Vert malachite	60	GRAK <i>et al.</i> , 2003
SB traitée par formaldéhyde	Bleu de méthylène	46	GRAK <i>et al.</i> , 2004
SB traitée par acide sulfurique	Bleu de méthylène	52	GRAK <i>et al.</i> , 2004
SB de sapin	Rouge basique 5	64	BELAID et KACHA, 2011
Carton purifié (cellulose)	Rhodamine B	50	KANT <i>et al.</i> , 2014
Epinars géants	Bleu de méthylène	145	WARANUSANTIGUL <i>et al.</i> , 2003
Coton usagé	Safranine	240	MCKAY <i>et al.</i> , 1986
Charbon	Safranine	230	MCKAY <i>et al.</i> , 1986
Nanoparticules de ZnO	Victoria Bleu Basique	164	KATARIA <i>et al.</i> , 2016
SB de sapin	Victoria Bleu Basique	41	Présente étude
Carton usagé	Victoria Bleu Basique	205	Présente étude

Le modèle de Langmuir exprime bien les équilibres de l'adsorption sur la sciure, mais dans le cas du carton usagé, le mécanisme reste à déterminer, car aucun des modèles des isothermes ne peut exprimer seul ce mécanisme. Le conglomerat des molécules de colorant autour des sites d'adsorption est plus proche d'une distribution en multicouche que celle en monocouche.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement la Direction générale de la Recherche scientifique et du Développement technologique (DGRSDT) du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique, Algérie, pour leur assistance financière, ainsi que le Centre de Recherche en Analyses physico-chimiques (CRAPC), Algérie, pour les analyses de caractérisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALLÈGRE C., P. MOULIN, M. MAISSEU et F. CHARBIT (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *J. Membr. Sci.*, 269, 15-34.
- ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 101-109.
- ALPAT S.K., Ö. ÖZBAYRAK, Ş. ALPAT et H. AKÇAY (2008). The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 151, 213-220.
- BELAID K.D. et S. KACHA (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Rev. Sci. Eau*, 24, 131-144.
- BELAID K.D., S. KACHA, M. KAMECHE et Z. DERRICHE (2013). Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *J. Env. Chem. Eng.*, 1, 496-503.
- BOUBERKA Z., S. KACHA, M. KAMECHE, S. ELMALEH et Z. DERRICHE (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, 119, 117-124.
- BOUHDADI R., M. EL MOUSSAOUITI, B. GEORGE, S. MOLINA et A. MERLIN (2011). Acylation de la cellulose par le chlorhydrate de chlorure de 3-pyridinoyl : application dans l'adsorption du plomb Pb^{2+} . *C. R. Chim.*, 14, 539-547.
- CHITOUR C.E. (2004). *Physico-chimie des surfaces*. Office des Publications Universitaires (OPU), Ben Aknoun, Alger, Algérie, 464 p.
- CRINI G. et P.M. BADOT (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 354 p.
- DAOUD M. (2000). Polymer adsorption. *C. R. Acad. Sci. Ser. IV Phys.*, 1, 1125-1133.
- FERRERO F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.*, 142, 144-152.
- GARG V.K., R. GUPTA, A.B. YADAV et R. KUMAR (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biores. Technol.*, 89, 121-124.
- GARG V.K., M. AMITA, R. KUMAR et R. GUPTA (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- HO Y.S. et G. MCKAY (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.*, 76, 183-191.
- HO Y.S. et G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- HU T.L. (2001). Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas luteola*. *Water Sci. Technol.*, 43, 261-269.
- KANT A., P. GAJON et U. NADEEM (2014). Adsorption studies of rhodamine B from aqueous solution using low cost material: equilibrium and kinetics studies. *Inter. J. of Current Res.*, 6, 7790-7796.
- KATARIA N., V.K. GARG, M. JAIN et K. KADIRVELU (2016). Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. *Adv. Powder Technol.*, 27, 1180-1188.
- KHATTTRI S.D. et M.K. SINGH (2000). Colour removal from synthetic dyewastewater using a bioadsorbent. *Water Air Soil Pollut.*, 120, 283-294.
- KUMAR K.V. (2007). Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *J. Hazard. Mater.*, 142, 564-567.
- LAGERGREN S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, 24, 1-39.
- LIN S.H. et C.M. LIN (1991). Decolorization of textile waste effluents by ozonation. *J. Environ. Syst.*, 21, 143-156.
- LIN S.H. et C.F. PENG (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Health A*, 30, 89-98.
- LONAPPAN L., T. ROUISSI, R.K. DAS, S.K. BRAR, A.A. RAMIREZ, M. VERMA, R.Y. SURAMPALLI et J.R. VALERO (2016). Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manag.*, 49, 537-544.

- MALIK P.K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56, 239-249.
- MCKAY G. et S.J. ALLEN (1980). Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 521-526.
- MCKAY G., G. RAMPRASAD et P. PRATAPAMOWLI (1986). Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.*, 29, 273-283.
- MURUGANANDHAM M. (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*, 62, 269-275.
- ÖZACAR M. et I. A. SENGIL (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Biores. Technol.*, 96, 791-795.
- SELLAOUI L., H. GUEDIDI, S. KNANI, L. REINERT, L. DUCLAUX et A. BEN LAMINE (2015). Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*, 387, 103-110.
- WARANUSANTIGUL P., P. POKETHITIYOOK, M. KRATRACHUE et E.S. UPATHAM (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environ. Pollut.*, 125, 385-392.

Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants.

RESUMÉ

Les eaux usées sont très souvent enrichies en colorants synthétiques issus des activités de certains industries, leur rejet dans le milieu naturel sans traitement adéquat entraîne une eutrophisation rapide du réseau hydrographique de surface. L'objectif de cette thèse est de caractériser et d'étudier la possibilité de rétention du *Victoria bleu basique* (VBB), un colorant cationique susceptible d'être présent dans les eaux résiduaires de l'industrie textile, par deux adsorbants disponibles en quantité suffisante comme déchets d'origine naturelle partout dans le monde, en vue de les valoriser en produits aux applications environnementales. A cet effet la sciure de bois et le carton usagé ont été sélectionnés et préparés par broyage mécanique pour produire des fractions inférieures à 200 µm. Ces rétenteurs ont été analysés par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS), spectroscopie infrarouge (IR). Les analyses texturales ont été conduites par analyseur de surface B.E.T. Les rétenteurs ont ensuite été évalués dans le traitement en batch d'un effluent synthétique obtenu par dissolution de la poudre du *Victoria bleu basique* dans l'eau distillée, et leur efficacité a été comparé avec le charbon actif en poudre, qui est le solide le plus sollicité vu ses capacités d'adsorption très importantes. Les doses optimales et les temps d'équilibres ont été déterminés. Les isothermes de rétention ont ensuite été construites à 25°C. L'affinité du colorant pour les trois adsorbants est plus importante pour le carton usagé, ensuite le charbon actif en poudre et enfin la sciure de bois. L'adsorption dépend fortement du pH. Les taux de rétention du VBB sur les trois solides sont très dépendants de la température et ils augmentent dans le même sens avec elle. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, et de diffusion intraparticulaire) ont été évalués, de même que les paramètres thermodynamiques. Les réactions d'adsorption sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-second ordre et que la diffusion intraparticulaire est une étape déterminante après les premières minutes de contact. Les données des équilibres d'adsorption permettent de définir des intervalles où l'adéquation aux modèles de Langmuir et Redlich-Peterson semble parfaite. L'ensemble des résultats obtenus confirme la possibilité d'utiliser la sciure de bois, le carton usagé et le charbon actif en poudre pour décolorer les eaux. Cependant le carton usagé présente de plus fortes potentialités par rapport aux autres adsorbants testés, avec une capacité d'adsorption qui est deux fois supérieure à celle du CAP et cinq fois supérieure à celle de la SB.

Mots-clés : carton usagé, sciure de bois, charbon actif en poudre, Victoria Bleu Basique, adsorption, modélisation.

Présentée par MEKHALEF BENHAFSA Fouad

Laboratoire de Matériaux et Systèmes Réactifs (LMSR), Université Djillali Liabes de Sidi-Bel-Abbès, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbès, Algérie

fouad.mekhaben@yahoo.fr