

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des Sciences

Département de chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème

**Etude de pouvoir de sorption d'un colorant cationique par
un bioadsorbant d'origine aquatique**

Présenté Par :

M^{elle} CHIKHI Samra Zohra

M^{elle} HAMDAOUI Manel

Soutenu le : 01 juillet 2024

Devant le jury composé de :

M^{me} N. BOUZIDI	Présidente	Professeure	USD BLIDA 1
M^{me} S. OUKIL	Promotrice	MCB	USD BLIDA 1
M^{me} A. BRAHAMI	Examinatrice	MCA	USD BLIDA 1

Promotion 2023/ 2024

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de l'Université Saad Dahleb Blida 1, nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous nos enseignants ainsi qu'aux personnels du Département de Chimie. Leur engagement à partager leur savoir et leur aide précieuse tout au long de notre cursus ont été inestimables.

Premièrement, je remercie DIEU le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce mémoire.

*Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à **Mme S. OUKIL** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils et remarques.*

*Nous remercions **Mme N. BOUZIDI** pour l'attention qu'elle a manifestée à ce travail et l'honneur qu'elle nous a fait de présider ce jury.*

*Nous souhaitons également remercier **Mme A. BRAHAMI** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail :

A mon cher père ... source de sacrifice.

A ma chère mère ...source de tendresse, d'amour et de soutenance.

A mon cher frère : Houdayfa.

A mes chères tentes : Zahia, Hassina, Yamina.

A mon oncle Moniam.

A ma cousine : Amina.

Ames grandes mères : Malika et Zohra.

Ames deux grandes familles : Chikhi et Chebre.

A mes amies intimes : Amira, Zola, Nourhan, Fatima, Hadil,

Dounia, Rania.

Et surtout ma sœur Ikram Lardjan pour sa soutien.

Ames collègues, Abir, Hanane, Souad, Asmaa, Aya, Khadija,

Isra, Islam et Rahim.

*A tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de
ce travail.*

A tous ceux qui me sont chers.

Samra

Je dédie ce travail :

À mes parents pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de mon parcours universitaire.

A mes amies : Aya, Aziza, Rania, Maroua, Meriem, Loubna.

A mes collègues, Abir, Hanane, Souad, Asmaa, Aya, Isra, Khadijda, Islam et Rahim.

A ma cousine : Kawther

A tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

A tous ceux qui me sont chers

Manel

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

I. Chapitre 01 : Synthèse bibliographique	2
I.1 Introduction.....	2
I.2 Pollution des eaux.....	2
I.2.1 Définition :.....	2
I.2.2 Pollution des eaux par les colorants.....	2
I.2.3 Origine de la coloration d'une substance.....	3
I.2.4 Nature des colorants.....	4
I.2.5 Classification des colorants.....	4
I.2.6 Le bleu de méthylène:.....	5
I.2.7 Impact des colorants sur l'environnement.....	6
I.2.8 Méthodes de traitements.....	7
I.3 Généralité sur le phénomène d'adsorption.....	8
I.3.1 Définition :.....	8
I.3.2 Les types d'adsorption.....	8
I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	9
I.3.4 Facteurs influençant l'adsorption.....	10
I.3.5 Isotherme d'adsorption.....	10
I.3.6 Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	11
I.3.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	14
I.3.8 Aspects énergétiques.....	16
I.4 Les biosorbants.....	17

I.4.1	Définition et origine des biosorbants	17
I.4.2	Classification des biosorbants.....	17
I.4.3	Bioadsorbants aquatiques appliqués à la dépollution des effluents	18
II.	Chapitre 02 : Matériels et Méthodes	21
II.1	Introduction	21
II.2	Produits chimiques	21
II.3	Polluant Modèle (Adsorbat).....	21
II.4	Matériau adsorbant.....	22
II.4.1	Préparation de l'adsorbant	22
II.5	Techniques de caractérisation du biosorbant	23
II.5.1	Comportement de l'adsorbant en milieu aqueux	23
II.5.2	PH au point de charge zéro (pHPCZ)	23
II.5.3	La spectrométrie infrarouge (Analyse FTIR)	23
II.5.4	Diffraction des rayons X (DRX).....	23
II.5.5	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX).....	24
II.6	Mise en œuvre de l'adsorption.....	25
II.6.1	Préparation de la solution BM	25
II.6.2	Dispositif expérimental d'adsorption.....	26
II.6.3	La spectrophotométrie UV /Visible	27
II.6.4	Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max})	27
II.6.5	Établissement de la courbe d'étalonnage.....	28
II.6.6	Calcul des quantités adsorbées du rendement.....	29
II.6.7	Conditions opératoires	29
III.	Chapitre 03 : Caractérisation du matériau adsorbant	
III.1	Introduction	31
III.2	Mesure de l'acidité.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3	Comportement de la PAP en milieux aqueux	31

III.4	Détermination du pH du point de charge zéro (pH _{pcz})	32
III.5	Diffraction des rayons X (DRX)	33
III.6	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	33
III.7	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	34
IV.	Chapitre 04: Résultats et discussions	
IV.1	Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques	38
IV.1.1	Introduction.....	38
IV.1.2	Effet du temps de contact.....	38
IV.1.3	Effet de la vitesse d'agitation.....	39
IV.1.4	Effet de la masse d'adsorbant	39
IV.1.5	Effet de la concentration initiale	40
IV.1.6	Effet de la température.....	41
IV.1.7	Aspects énergétiques.....	42
IV.2	Isothermes d'adsorption	44
IV.2.1	Isothermes simples d'adsorption	44
IV.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	44
IV.2.3	Analyse graphique	49
IV.2.4	Comparaison de notre étude avec d'autres travaux	50
IV.3	Modèles cinétique mécanisme d'adsorption	51
IV.3.1	Introduction.....	51
IV.3.2	Modèles cinétiques	52
IV.4	Mécanistique d'adsorption du couple BM/PAP.....	57

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un soluté au sein d'un matériau poreux.	9
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	10
Figure II.1 : Processus de préparation de l'adsorbant : a) Lavage, b) Séchage et c) Broyage.	22
Figure II.2 : Spectrophotomètre Infrarouge.	24
Figure II.3 : Diffractomètre des rayons X.	24
Figure II.4 : Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX.	25
Figure II.5 : Dispositif expérimental de l'adsorption du BM sur l'adsorbant PAP.	26
Figure II.6 : Spectre d'absorption UV-visible du BM.	27
Figure II.7 : Série de solutions filles et solution mère du BM ($50 \rightarrow 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$).	28
Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du BM.	28
Figure III.1 : Évolution du pH d'une suspension de la PAP dans l'eau distillée.	31
Figure III.2 : Point de chargé zéro de la PAP ($m = 0,05 \text{ g}$, $V = 20 \text{ mL}$, $\text{vit} = 250 \text{ tr/min}$, $[\text{KNO}_3] = 0,01 \text{ M}$, $T = 19^\circ \text{C}$, $t = 24 \text{ h}$).	32
Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X de la PAP.	33
Figure III.4 : Spectre IRTF de l'adsorbant PAP.	34
Figure III.5 : Micrographes MEB de l'AP.	35
Figure III.6 : Spectre EDX de la PAP avant adsorption de BM.	35
Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m = 0,1 \text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 100 \text{ mL}$, $\text{vit} = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pHi} = 5,87$, $T = 25^\circ \text{C}$ et $t = 160 \text{ min}$).	38
Figure IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM de la PAP ($m = 0,05 \text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 50 \text{ mL}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pHi naturel} = 5,87$, $T = 25^\circ \text{C}$ et $t_{\text{eq}} = 130 \text{ min}$).	39
Figure IV.3 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par PAP ($V_{\text{BM}} = 50 \text{ mL}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{vit} = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $\text{pHi naturel} = 5,87$, $T = 25^\circ \text{C}$ et $t_{\text{eq}} = 130 \text{ min}$)	40
Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale sur la quantité de BM adsorbée par PAP ($m = 0,1 \text{ g}$, $V = 50 \text{ mL}$, $\text{vit} = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $\text{pHi naturel} = 5,87$, $T = 25^\circ \text{C}$ et $t = 250 \text{ min}$).	41
Figure IV.5 : Effet de la température sur l'adsorption du BM par la PAP ($m = 0,05 \text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 50 \text{ mL}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{vit} = 300 \text{ tr.min}^{-1}$, $\text{pHi naturel} = 5,87$ et $t_{\text{eq}} = 130 \text{ min}$).	42

Figure IV.6 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la PAP.....	43
Figure IV.7 : Isotherme simple d'adsorption du BM sur la PAP.	44
Figure IV.8 : RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres du colorant BM sur la PAP.	46
Figure IV.9 : RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la PAP.	46
Figure IV.10 : RL des isothermes d'adsorption du colorant BM sur la PAP à 25 °C, (A) Langmuir, (B) Freundlich et (C) Temkin	47
Figure IV.11 : Évolution facteur de séparation RL en fonction de C0.	49
Figure IV.12 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir, Freundlich et Temkin.	50
Figure IV.13 : RNL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur PAP.	52
Figure IV.14 : RL des modèles la cinétique d'adsorption du BM sur la PAP.....	53
Figure IV.15 : Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur la PAP.....	55
Figure IV.16 : Modèle cinétique de Boyd pour l'adsorption du colorant BM sur la PAP.	57

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	4
Tableau I.2 : Classification des colorants.	5
Tableau I.3 Quelques caractéristiques d bleu de méthylène.	5
Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels.	8
Tableau I.5 : Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.	10
Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude.....	21
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du BM.....	22
Tableau II.3 : Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.....	29
Tableau III.1 : Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments C, Ca, N, P et O dans la PAP.....	36
Tableau IV.1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la PAP.	43
Tableau IV.2 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RL et RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la PAP.	48
Tableau IV.3 : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants à température ambiante.....	51
Tableau IV.4 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique d'adsorption de BM sur la PAP.	54
Tableau IV.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.	56

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

BM : Bleu de Méthylène

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

PAP : Poudre d'arêtes de poisson

pH : potentiel d'Hydrogène

pH_{pcz} : pH du point de charge zéro

Qt: Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t

Qe : Quantité adsorbée à l'équilibre

Qmax : Quantité maximale adsorbée

R : constante des gaz parfait

R² : coefficient de corrélation

RL : Régression linéaire

RNL : Régression non linéaire

UV : Ultra-Violet

ΔG° : enthalpie libre standard

ΔH° : enthalpie standard

ΔS° : entropie standard

λ_{max} : longueur d'onde maximale

Résumé

Dans cette étude, la poudre des arêtes de poissons (PAP) a été utilisée comme biosorbants à faible coût pour éliminer un colorant cationique, le bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux par adsorption. Les expériences se sont déroulées en mode batch. La poudre des arêtes de poisson a été caractérisée par IRTF, DRX et MEB/EDX. Les effets de différents paramètres physico-chimiques ont été déterminés pour l'optimisation de l'adsorption : temps de contact, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant, concentration initiale et température. Les essais ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 130 minutes avec une capacité d'adsorption de 21 mg.g^{-1} . L'adsorption du BM sur la PAP est meilleure en milieu basique $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}} = 7,07$ et à $T > T_{\text{amb}}$. Le processus d'adsorption est décrit parfaitement par une cinétique du pseudo-second ordre. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption du BM sur la PAP et la capacité maximale d'adsorption est d'environ 38 mg.g^{-1} . Les paramètres thermodynamiques relatifs au système BM/PAP étudié indiquent que le processus d'adsorption est physique, spontané et endothermique.

Mots clés: Arêtes de poisson; Bleu de Méthylène; Adsorption; Bioadsorbant; Cinétique d'adsorption.

Abstract

In this study, fish bones powder (FBP) was used as a low-cost biosorbent to remove a cationic dye, methylene blue (MB), from an aqueous solution by adsorption. The experiments were conducted in batch mode. Fish bone powder was characterized using FTIR, XRD, and SEM/EDX. The effects of various physico-chemical parameters were investigated for adsorption optimization: contact time, agitation speed, adsorbent dosage, initial concentration, and temperature. The experiments showed that the equilibrium was reached after 130 minutes with an adsorption capacity of 21 mg.g^{-1} . Adsorption of MB onto the PAP was more effective under basic conditions ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}} = 7,07$) and at temperature higher than ambient temperature. The adsorption process followed a pseudo-second-order kinetic model. Isotherm studies indicated that the Langmuir model best described the MB adsorption onto PAP, with a maximum adsorption capacity of approximately 38 mg.g^{-1} . Thermodynamic parameters for the MB/FBP system suggested that the adsorption process was physical, spontaneous, and endothermic.

Keywords: Fish bones; Methylene Blue; Adsorption; Biosorbent; Adsorption kinetic.

ملخص

في هذه الدراسة ، تم استخدام مسحوق عظام السمك كممتز حيوي منخفض التكلفة لإزالة الصبغة الكاثيونية ، أزرق الميثيلين ، من محلول مائي عن طريق الامتزاز. أجريت التجارب في وضع نظام متقطع. وقد تم تحليل مسحوق عظام الأسماك باستخدام اشعة تحت الحمراء ، حيود الأشعة السينية ، و المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي/تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة. تم دراسة تأثير المتغيرات الفيزيائية والكيميائية المختلفة لتحسين الامتزاز: وقت التماس ، سرعة التحريك ، كتلة الممتز ، التركيز الأولي ودرجة الحرارة. أظهرت التجارب أنه تم الوصول إلى التوازن بعد 130 دقيقة بقدرة امتزاز تبلغ 21 ملغ/غ. كان امتزاز أزرق الميثيلين على مسحوق عظام السمك أكثر فعالية في ظل وسط اساسي (درجة الحموضة < نقطة انعدام الشحنة السطحية = 7,07) وفي درجات حرارة أعلى من درجة حرارة المحيط. اتبعت عملية الامتزاز نموذج الحركة الاولي للامتزاز. وأشارت دراسات إيزوترم أن نموذج لانغموير هو الافضل في وصف امتزاز أزرق الميثيلين على مسحوق عظام السمك ، مع قدرة الامتزاز القصوى من حوالي 38 ملغ/غ. المتغيرات الديناميكية الحرارية لنظام الأزرق الميثيلين/ مسحوق عظام الأسماك بيّنت أن عملية الامتزاز فيزيائية ، تلقائي ، وماصة للحرارة.

كلمات مفتاحية : عظام السمك ؛ أزرق الميثيلين ؛ الامتزاز ؛ ممتز حيوي ؛ حركية الامتزاز.

Introduction

Générale

Introduction générale

De nos jours, la protection de l'environnement, en particulier la préservation de la qualité de l'eau, est devenue une priorité à l'échelle mondiale. La contamination des eaux de surface et souterraines résulte principalement de divers produits chimiques provenant des secteurs industriel et agricole. Ces substances contribuent à la détérioration de l'environnement, engendrant à long terme des problèmes de santé tels que des cancers et d'autres maladies difficiles à diagnostiquer. De plus, elles ont des effets néfastes sur la faune et la flore, provoquant des mutations génétiques susceptibles de modifier voire d'éteindre certaines espèces.

La pollution des eaux usées par les colorants industriels constitue une menace croissante pour l'environnement et la santé publique. L'industrie textile, notamment par ses processus de teinture, joue un rôle significatif dans cette contamination. Les rejets de colorants, souvent en excès, conduisent à des concentrations élevées de substances toxiques dans les eaux usées. Ces substances, en raison de leur faible biodégradabilité et de la complexité chimique de leurs structures, notamment la présence de cycles aromatiques, rendent les traitements biologiques traditionnels inefficaces.

Face à ce défi, l'adsorption émerge comme une méthode prometteuse pour réduire les polluants des eaux usées. En raison de sa simplicité, de son efficacité et de son coût relativement bas, le processus d'adsorption a attiré notre attention comme une solution potentielle à la problématique exposée dans ce manuscrit. Cependant, l'efficacité économique de ce procédé dépend fortement du choix de l'adsorbant. Divers matériaux ont été étudiés dans la littérature comme adsorbants pour les colorants organiques, couvrant une gamme variée de natures. Le charbon actif est largement utilisé en raison de sa capacité élevée à adsorber les matériaux organiques, mais il reste coûteux et difficile à régénérer. Ainsi, la recherche d'un autre adsorbant efficace et économiquement plus avantageux présente un intérêt particulier.

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux chercheurs ont exploré l'utilisation de matériaux naturels, qu'ils soient bruts ou modifiés, comme biosorbants, dans le but de remplacer le charbon actif. Ces biosorbants sont économiquement avantageux et ont démontré leur efficacité vis-à-vis des molécules organiques à l'échelle du laboratoire. Cette étude se concentre sur l'optimisation de l'adsorption en utilisant un biosorbant spécifique, en évaluant son efficacité par des expérimentations. L'objectif est

Introduction générale

de démontrer le potentiel de ce biosorbant pour traiter les eaux usées contaminées par les colorants, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la santé publique.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène sur un matériau d'origine aquatique (arêtes de poisson). Ainsi, l'objectif visé est lié à trois aspects : environnement, valorisation et investigations mécanistiques des phénomènes régissant la fixation des molécules de colorant bleu de méthylène sur la surface de ce type de matériau. La progression de cette étude s'étale sur quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré pour l'étude bibliographique sur les colorants, le phénomène d'adsorption et les matériaux biosorbants.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposons la procédure expérimentale suivie qui rassemble tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.
- Le troisième chapitre est dédié pour la caractérisation de notre matériau adsorbant.
- Le quatrième chapitre présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion. Ce chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie l'effet de certains paramètres importants influençant l'élimination du polluant et l'aspect énergétique seront présentés. Afin de sélectionner le modèle optimal, une attention particulière a été portée sur les formes RL, RNL et sur le calcul des fonctions d'erreurs (χ^2) pour la modélisation des données expérimentales d'adsorption. L'étude des isothermes d'adsorption fera l'objet de la partie suivante. Dans la dernière partie de ce chapitre, l'accent sera porté sur les modèles cinétiques ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Ce chapitre commence par examiner les données bibliographiques sur les effluents industriels, en se concentrant notamment sur les colorants et leur impact sur la santé et l'environnement. Ensuite, il explore les principales méthodes de traitement des eaux usées liquides, en mettant en lumière en particulier l'adsorption comme technique clé. Enfin, la dernière section traite des bioadsorbants aquatiques.

I.2 Pollution des eaux

I.2.1 Définition :

La pollution fait référence à l'introduction directe ou indirecte de substances, de chaleur ou de bruit dans l'environnement par des activités humaines (industrielles, agricoles ou domestiques) susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine, des effets nocifs sur l'environnement et les écosystèmes. La pollution peut être classée de différentes manières :

- **Pollution physique :** On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs, elle regroupe la pollution mécanique, la pollution thermique et la pollution par les agents radioactifs.
- **Pollution biologique :** Il s'agit de la pollution par les organismes vivants (virus, bactéries, parasites, champignons, etc.).
- **Pollution chimique :** Cela est dû au déversement de déchets industriels qui apportent une grande quantité de produits chimiques, dont certains sont non dégradables. La pollution chimique peut être accidentelle (de courte durée) ou de longue durée (plusieurs années) [1].

1.2.2 Pollution des eaux par les colorants

Un colorant est une substance colorée qui, une fois mise en contact de manière appropriée avec un support, s'y fixe ou s'y dissout de manière durable, lui conférant ainsi une nouvelle propriété : la couleur. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les textiles, le papier, le cuir et dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Ils sont pour la plupart toxiques et persistants dans l'environnement [2].

Actuellement, les colorants synthétiques font partie intégrante d'un vaste éventail de composés organiques omniprésents dans notre vie quotidienne. À l'échelle mondiale, environ 700 000 tonnes de colorants synthétiques organiques sont fabriquées, avec environ 140 000 tonnes rejetées dans les effluents lors des diverses étapes d'application et de production [3].

En effet, l'industrie textile, constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage. De plus, il a été estimé que 28,104 tonnes de colorants textiles sont rejetées annuellement à l'environnement dans le monde. Les effluents contenant ces colorants sont hautement colorés, ce qui rend la couleur le premier contaminant des effluents [4].

1.2.3 Origine de la coloration d'une substance

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés « chromophore ». Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons. L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Un auxochrome est, dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ils jouent parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe « auxochrome » donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système

aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées[5] (voir Tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [6].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfur (>S)	Donneurs d'électrons (-Cl)
Cycle de benzène	Donneurs d'électrons (-Br, -I)

1.2.4 Nature des colorants

➤ *Colorants naturels*

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve [7].

➤ *Colorants synthétiques*

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers [7].

1.2.5 Classification des colorants

Il est difficile de classer de manière rationnelle les matières colorantes organiques. Certains auteurs classent ces colorants en fonction de leur composition

chimique, en prenant en considération la nature des chromophores qui les constituent, tandis que d'autres les classent en fonction des différentes technologies d'application [8]. Le Tableau I.2 montre les deux grandes classifications des colorants :

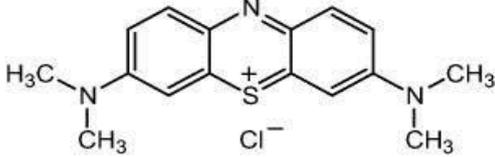
Tableau I.2 : Classification des colorants [9].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants directs
	Les colorants réactifs
	Colorants à complexe métallifère type 1:1 et type 1:2
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

1.2.6 Le bleu de méthylène:

Dans cette étude, nous avons retenu le colorant bleu de méthylène (BM) en tant que polluant organique des eaux. Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 Quelques caractéristiques d bleu de méthylène [10].

Dénomination	Bleu de méthylène (BM)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Indice	CI 52015
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Formule semi-développée	
Dimension (Diamètre)	15Å[11]
Aire de la molécule	175Å ²

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique appartenant à la famille des thiazines. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus

courant est le trihydraté. Ce composé possède une couleur bleue lorsqu'il est sous sa forme oxydée et il est incolore lorsqu'il est sous sa forme réduite. En présence d'eau distillée, la molécule du bleu de méthylène est sous sa forme oxydée et donc chargée positivement.

Le bleu de méthylène est utilisé dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants (textile, bois et papier...). La nocivité du bleu de méthylène sur les organismes vivants et les eaux est largement connue.

1.2.7 Impact des colorants sur l'environnement

Les effluents colorés rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent des problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité importante d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et de perturbations indésirables dans la vie aquatique, ce qui constitue un risque certain pour l'homme et les écosystèmes [12].

1.2.7.1 Dangers évidents

- **Eutrophisation** : est un processus par lequel un lac passe d'un niveau oligotrophe (peu nourri) à eutrophe (bien nourri), c'est-à-dire qu'il atteint une concentration de nutriments très élevée et une grande accumulation des sédiments, ce qui modifie ces caractéristiques et favorise la multiplication des flores aquatiques.
- **Sous oxygénation** : Quand des quantités significatives de matière organique sont introduites dans l'environnement par des rejets ponctuels, les mécanismes naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation des microorganismes d'oxygène. Selon Manahan [13], la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation de substances organiques dans les cours d'eau entraîne la formation de goûts désagréables, de prolifération bactérienne, d'odeurs malodorantes et de couleurs inhabituelles. Willmottet al. [14] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.2.7.2 Dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle.
- **La bio accumulation** : Lorsque des substances chimiques sont absorbées par un organisme, elles peuvent être stockées dans ses tissus graisse ou d'autres organes. Au fur et à mesure que l'organisme consomme d'autres organismes ou de la nourriture contaminée, les substances toxiques continuent à s'accumuler dans son corps. Ce phénomène peut engendrer des niveaux de toxicité élevés et entraîner des pathologies.
- **Sous-produits de chloration (SPD)** : La réaction du chlore avec la matière organique permet de produire des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables du développement de cancers de la vessie, du côlon et des effets négatives sur la grossesse [15].

1.2.8 Méthodes de traitements

Les procédés de traitements des effluents textiles diffèrent selon la nature de ces rejets. Ainsi, en raison de la variété de polluants présents, il est nécessaire de mettre en œuvre des procédés spécifiques à chaque effluent industriel qui tiennent compte de la nature chimique du polluant et de sa concentration. En effet, le traitement des rejets textiles, compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

- **Physique ou physicochimique**: Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), adsorption (sur charbon actif), osmose inverse, filtration.
- **Chimique**: oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2), réduction (NaSO_4), méthode complexométrique, résine échangeuse d'ions.
- **Biologique**: traitement aérobie, traitement anaérobie [16].

Les avantages et les inconvénients indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels [17].

Procédé de traitement	Avantage	Inconvénients
Oxydation	Processus rapide et efficace	Coût énergétique élevé, produits chimiques nécessaires
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé, production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénération de la résine, coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants	Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbat

1.3 Généralité sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est actuellement l'une des méthodes majeures de séparation et de purification des gaz et des liquides parmi les procédés de traitement des rejets liquides. Elle trouve une large application dans divers secteurs comme la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement, offrant une efficacité reconnue pour éliminer une grande variété de composés toxiques.

1.3.3 Définition :

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux [18]. L'adsorption peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant: la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu [19].

1.3.4 Les types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface d'adsorbant, il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

➤ **Adsorption physique (physisorption) :** Elle est caractérisée par une faible énergie et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waal. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface d'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires

adsorbées [20]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, l'énergie mise en jeu par ces forces est faible et elle de l'ordre de 1 à 10 kcal.mol⁻¹.

➤ **Adsorption chimique (chimisorption) :** L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbé de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule [20]. Cette chimisorption se caractérise par une énergie importante.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

1.3.5 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes qui sont présentées dans la Figure I.1.

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. L'adsorption sur les sites actifs se fait au niveau de la surface interne de l'adsorbant.

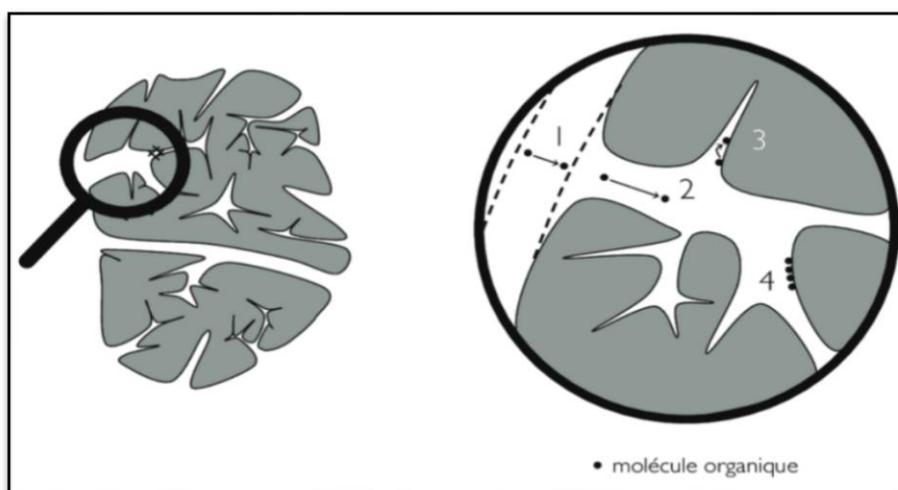


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un soluté au sein d'un matériau poreux.

1.3.6 Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est affecté par de nombreux facteurs liés à l'adsorbant et à, l'adsorbat (voir le Tableau I.5) :

Tableau I.5 : Facteurs influençant le phénomène d'adsorption [21].

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbat	Facteurs liés aux conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none"> - La nature des groupements fonctionnels. - La surface spécifique. - La distribution des diamètres des pores. - la masse de l'adsorbant. 	<ul style="list-style-type: none"> - La solubilité : elle joue un rôle important lors de son adsorption [22]. Plus la solubilité est grande, plus l'adsorption est faible. - La polarité. - La taille des particules. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le pH. - La température du milieu. - La vitesse d'agitation du milieu réactionnel. - Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

1.3.7 Isotherme d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes :

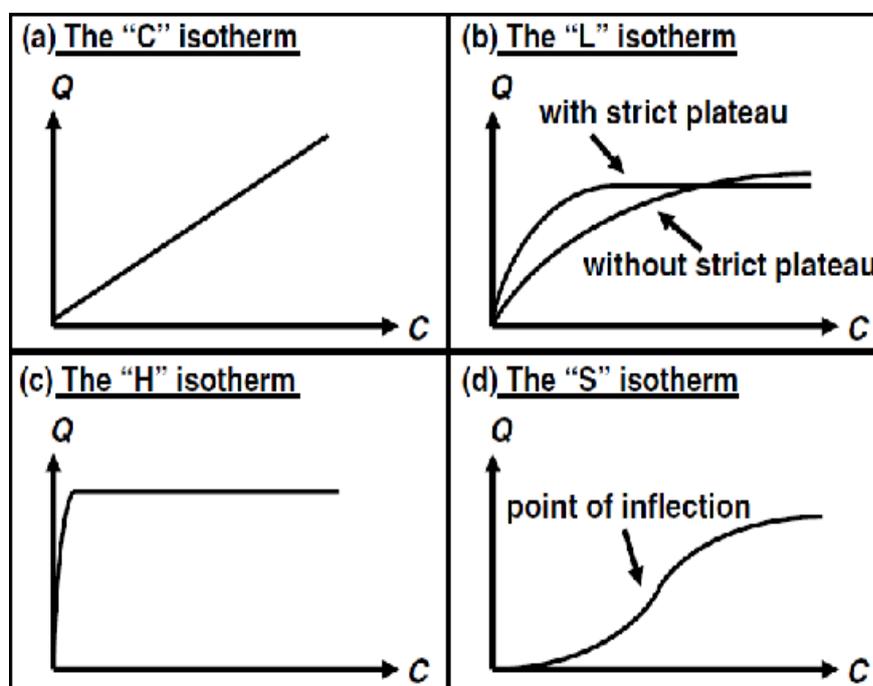


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [23].

Classe S : correspond à une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Classe L : Selon Langmuir, l'adsorption se fait à plat de molécules bi-fonctionnelles. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Classe H : Ne commence pas à zéro, mais à une valeur positive, ce qui signifie d'une affinité élevée fréquemment observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela implique que l'adsorption est totale à des concentrations faibles.

Classe C : correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption. Ou ; Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

1.3.8 Les modèles d'isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la quantité de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Dans cette section, nous présentons les modèles d'isothermes d'adsorption à deux et trois paramètres les plus fréquemment utilisés dans la littérature :

- *Modèle de Langmuir*

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous [24] :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation d'isotherme de Langmuir est écrite sous la forme suivante [25] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{L.1})$$

Où :

- Q_e : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Synthèse Bibliographique

- Q_{\max} : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono- moléculaire (mg.g^{-1}) ;
- C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;
- K_L : Constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

La représentation de cette isotherme sous sa forme linéaire est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{Q_{\max}} * C_e \quad (\text{I.2})$$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L en fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

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

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible [26] .

- *Modèle de Freundlich*

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [27] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

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

Où :

- n : Constante caractéristique du couple adsorbat/adsorbant ;
- C_e : Concentration à l'équilibre en (mg.L^{-1}) ;
- K_F : Constante de Freundlich.

La formule linéaire de cette équation est :

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

Tel que [26] :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

- *Modèle de Temkin*

La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante[28] :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} * \ln(K_T * C_e) = B * \ln(K_T * C_e) \quad (L.6)$$

Où :

- R : constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
- T : température absolue (K) ;
- b_T : variation de l'énergie d'adsorption ($J. mol.g^{-1}.mg^{-1}$) ;
- K_T : constante d'équilibre ($L.mg^{-1}$).

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$Q_e = B * \ln C_e + B * \ln(K_T * C_e) \quad (L.7)$$

- *Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)*

Sips (1948) a établi l'isotherme à trois paramètres, qui porte son nom et dont l'équation est [29]:

$$Q_e = \frac{Q_{max} * (K_S * C_e)^{n_S}}{1 + (K_S * C_e)^{n_S}} \quad (L.8)$$

Où :

- n_S : Paramètre de l'équation de Sips ;
- K_S : Constante d'équilibre d'adsorption ($L.g^{-1}$).

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A des fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour $n_S = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir [30].

- *Modèle de Redilch-Peterson*

Pour le modèle de Redlich-Peterson, il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique [31]:

$$Q_e = \frac{A_{RP} * C_e}{1 + K_{RP} * C_e^{n_{RP}}} \quad (L.9)$$

Avec, A_{RP} : la constante de Redlich Peterson ($L.g^{-1}$) ; K_{RP} : la constante de Redlich Peterson ($L.mg^{-1}$); n_{RP} : l'indicateur de l'intensité d'adsorption (constante de Freundlich) compris entre 0 et 1 [31].

- *Modèle de Toth*

L'isotherme de Toth est une adaptation du modèle de Langmuir. En fait l'introduction d'un paramètre supplémentaire rend compte de l'hétérogénéité de l'adsorbant et son équation est [32] :

$$Q_e = \frac{Q_{max} * K_T * C_e}{[1 + (K_T * C_e)^{n_T}]^{1/n_T}} \quad (I.10)$$

Où ; K_T est la constante de Toth ($L.mg^{-1}$), n_T est l'exposant sans dimension du modèle de Toth.

1.3.9 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Dans le présent travail six modèles cinétiques ont retenus notre attention pour l'étude du comportement cinétique du BM à la surface des arêtes de poisson.

- *Modèle cinétique du pseudo-premier ordre*

L'expression est donnée par Lagergren [33, 34]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (I.11)$$

Avec :

- k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre ;
- Q_t : quantité adsorbée au temps t en ($mg.g^{-1}$).

Un réarrangement de l'équation précédente dans une forme non linéaire provient :

$$Q_t = Q_e * [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (I.12)$$

La linéarisation de l'équation (I.12) donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (I.13)$$

On trace $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et Q_e . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

- *Modèle du pseudo-second ordre (PSO)*

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante [33, 34]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (I.14)$$

Avec : k_2 : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre et l'intégration de cette équation avec les conditions suivantes, $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$ conduit à l'équation ci-après :

$$Q_t = \frac{k_2 * Q_e^2 * t}{1 + Q_e * k_2 * t} \quad (\text{I.15})$$

La linéarisation du modèle PSO donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.16})$$

$h = k_2 Q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). On trace $t/Q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et Q_e . Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

- *Modèle d'Elovich*

Le modèle d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour le système adsorbat-adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante [29] :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha * \exp(-\beta * Q_t) \quad (\text{I.17})$$

Un réarrangement de cette équation donne une forme non linéaire :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta * t + 1) \quad (\text{I.18})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $\alpha \beta t \gg 1$, $Q_t = 0$ à $t=0$. L'équation linéaire s'écrit comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I.19})$$

Avec :

- α : Le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;
- β : Constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.mg^{-1}).

- *Modèle de diffusion intra-particulaire*

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant BM on utilise l'équation non linéaire de Weber et Morris [35] :

$$Q_t = k_i * t^{1/2} + C \quad (\text{I.20})$$

Avec, C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante [35], k_i : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

Si on trace Q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constante K_i et l'épaisseur de la couche limite C et le tracé de Q_t en fonction de t donne la forme non linéaire.

- *Modèle de diffusion externe*

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [36] :

$$-\frac{dC}{dt} = k' \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (\text{I.21})$$

Avec, a : aire de l'interface solide/liquide ; V : volume de la solution et k' : constante de diffusion externe. La forme intégrée est :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = K \left(\frac{a}{V}\right) t + B = k' t + B \quad (\text{I.22})$$

On trace $\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}$ en fonction de t pour déterminer k' .

- *Modèle de Boyd*

L'équation de la cinétique de Boyd est donnée par [36]:

$$\beta t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{I.23})$$

Avec, F: la fraction du soluté adsorbé à l'instant t : $F = \frac{Q_t}{Q_e}$

Si la courbe tracée de $\beta t = f(t)$ est une droite qui passe par l'origine, on conclura que le processus de sorption est gouverné par la diffusion intra-particulaire et dans le cas contraire la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption.

1.3.10 Aspects énergétiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), la chaleur d'adsorption (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes [37] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.24})$$

L'enthalpie standard « ΔH » et l'entropie standard « ΔS » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (\text{I.25})$$

Où; K_d : le coefficient de distribution et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le coefficient de distribution est calculé via l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{I.26})$$

1.4 Les biosorbants

1.4.1 Définition et origine des biosorbants

Les biosorbants sont majoritairement des déchets agricoles et industriels dont les propriétés intrinsèques leur confèrent une capacité d'adsorption [38]. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché ou low-cost sorbents. En effet Bailey et al. [39] notent qu'un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles.

1.4.2 Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel :

- **Biosorbants d'origine agro-industrielle** : Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [39]. La capacité d'adsorption des écorces et des sciures de bois est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [40].
- **Biosorbants d'origine aquatique** : Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues

particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [23]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [41].

1.4.3 Bioadsorbants aquatiques appliqués à la dépollution des effluents

De nombreux chercheurs, se sont focalisés sur l'élimination des polluants issus des effluents industrielles à cause de leurs toxicités dans les solutions aqueuses par adsorption sur des matériaux bio, parmi ces matériaux on trouve les sorbants bio-aquatiques.

En raison des abondances de production de poissons, de grandes quantités de déchets de poisson sont produites et jetées dans la nature. En effet, les déchets d'arêtes de poissons sont constitués de phosphate de calcium, de collagène, de carbonate de calcium et d'Hydroxyapatite de Calcium de formule : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP) comme composant principal de la phase inorganique [42, 43]. Ces biomatériaux sont exploitables dans diverses applications, telles que les photocatalyseurs [44, 45], les catalyseurs [46, 47] et les adsorbants [48, 49].

La littérature regorge d'études ayant rapportés des niveaux élevés de décontamination d'effluents grâce à des biosorbants aquatiques. Ainsi, Lim et al. [50] ont réussi à adsorber 98 % du zinc (II) et à obtenir une capacité maximale d'adsorption de $666,67 \text{ mg.g}^{-1}$, en utilisant de la poudre d'arêtes de poisson modifiée chimiquement dans les conditions optimales suivantes : pH = 5,0, dose d'adsorbant de 1,80 g/100 mL et un temps de réaction de 12 heures. Retamar et al. [51] ont utilisé des écailles de poisson pour l'adsorption du bleu de méthylène, atteignant un potentiel d'élimination de 50,87 % à une concentration de 10 mg.L^{-1} . D'autre part, Bailey et al. [39] ont obtenu une capacité d'adsorption de 796 mg.g^{-1} lors du processus d'élimination du plomb sur la chitosane. Dans une autre étude, Jaafar et al. [52] ont utilisé de la poudre d'écailles de poisson pour éliminer 96,58 % du colorant Ponceau S (PS) dans des conditions optimales suivantes : 250 mg de masse de poudre d'adsorbant, temps de contact de 60 minutes, concentration de PS de 35 mg.L^{-1} , volume de 200 mL, pH de 2,10 et une température de 23 °C. Selon Wang et al. [48], une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 606 mg.g^{-1} peut être obtenue via des arêtes de poisson modifiées par calcination et traitées avec une solution de NaOH pour le piégeage du bleu de méthylène. En revanche, AL-Kazragi et Al-Heetimi [53] ont montré qu'une modification d'arêtes de poisson par NaOH et Al_2O_3 , améliore de façon très efficace le

Synthèse Bibliographique

taux de rétention du vert de méthyle (92%) dans les conditions optimales suivantes : pH=10,64, dose d'adsorbant de $0,1\text{g.L}^{-1}$ et un temps de contact de 60 min. Dans le même contexte, Ebrahimi et al. [54] ont rapporté une autre étude sur l'efficacité des écailles de poisson pour l'élimination des colorants basiques tel que, le C.I. Basic Blue 41 et le C.I. Basic Yellow 28 dans les eaux usées provenant de l'industrie du textile. Enfin, Herawati et al. [55] montrent qu'une efficacité d'élimination de 86,28 % et une capacité d'adsorption de $44,62\text{ mg.g}^{-1}$ du cadmium peuvent être obtenues grâce à des adsorbants à base d'hydroxyapatite issus de déchets d'os de thon et activés physiquement par calcination à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ et chimiquement par H_3PO_4 .

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II. Matériels et Méthodes

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de fournir un descriptif de l'ensemble des produits, des matériaux et des méthodes employées au cours de ce travail. Tout d'abord on commence par une présentation du couple adsorbat/adsorbant sélectionné. Les différentes techniques de caractérisation de l'adsorbant étudié sont également décrites dans cette partie ainsi que la méthode de dosage effectuée pour quantifier le polluant choisi. Les études d'adsorption, en batch seront présentées à la fin de ce chapitre.

II.2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le Tableau II.1. Ces produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

Produits	Formule	fournisseur	Pureté (%)
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	Fluka	95
Nitrates de potassium	KNO_3	Sigma-Aldrich	99
Acide chlorhydrique	HCl	Alpha Chemika	38
Soude	NaOH	SPECILAB	99

II.3 Polluant Modèle (Adsorbat)

Le bleu de méthylène (BM), un polluant fréquemment rencontré dans les eaux usées de l'industrie textile a été sélectionné comme modèle représentatif des polluants organiques. La toxicité de ce colorant, même à faible concentration et sa résistance à la biodégradation représente un critère de sélection du polluant modèle. En outre, le bleu de méthylène est couramment utilisé dans le domaine de la recherche, comme modèle de contaminant organique en raison de sa stabilité structurale, sa taille moyenne, sa bonne solubilité, sa disponibilité et son prix raisonnable [56]. Le Tableau II.2, résume les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du BM.

Formule brute	Structure	M_m ($g.mol^{-1}$)	Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$)	pH	ρ ($g.cm^{-3}$)	λ_{max} (nm)
$C_{16}H_{18}N_3ClS$		319,85	40	5,87	1,19	664

II.4 Matériau adsorbant

Le matériau utilisé dans cette étude est constitué d'arêtes de poissons (une grande partie représente les arêtes de sardine) collectées dans des restaurants de poissons situés au niveau des villes de Tipaza et de Blida. Le choix de ce biomatériau, comme adsorbant dans les travaux réalisés à l'occasion de ce mémoire, a été discuté et justifié dans l'introduction générale ainsi que le chapitre I.

II.4.1 Préparation de l'adsorbant

Les arêtes de poissons utilisées au cours de cette étude sont sous forme de poudre préparée au laboratoire selon le mode opératoire suivant (voir Figure II.1) :

- **Lavage:** Les arêtes de poissons ont été nettoyées à l'eau distillée chaude ($100^{\circ}C$) plusieurs fois pour éliminer la matière organique et les impuretés.
- **Séchage :** Les arêtes ont été séchées à $110^{\circ}C$ pendant 24 heures pour obtenir un matériau sec.
- **Broyage :** Afin d'améliorer le contact entre la surface de l'adsorbant et le colorant BM, les arêtes de poissons ont été broyées à l'aide d'un hachoir électrique de cuisine. Ainsi le produit final obtenu est noté PAP (poudre d'arête de poisson).



Figure II.1 : Processus de préparation de l'adsorbant : a) Lavage, b) Séchage et c) Broyage.

II.5 Techniques de caractérisation du biosorbant

II.5.1 Comportement de l'adsorbant en milieu aqueux

Ce test nous permet de vérifier si l'adsorbant ne libère pas de protons en solution en aqueuse. Pour cela, plusieurs prises de masse de 0,05 g d'adsorbants sont mises en contact avec 20 mL d'eau distillée ($\text{pH} = 6,89$). Les mélanges sont mis sous agitation à température ambiante. Le pH est mesuré après chaque 30 min pour une durée de 3 heures.

La mesure de l'acidité de notre adsorbant a été réalisée selon le protocole suivant : 0,1g d'adsorbant PAP est mis en solution aqueuse par addition de 25 ml d'eau distillée. Le mélange a été mis sous agitation pendant 2 h à température ambiante, puis filtré à l'aide d'un papier filtre. Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH -mètre.

II.5.2 PH au point de charge zéro (pH_{PCZ})

Pour obtenir ce paramètre très important dans ce domaine de recherche, nous avons utilisé la méthode décrite par Cerovic et al. [57]. Cette méthode d'addition de sel a pour objet de déterminer le pH d'une phase liquide polaire, induisant une charge globale nulle de la surface du sorbant. Dans une série de flacon, le pH (2 \rightarrow 10) de 20 ml de KNO_3 0,01 M est ajusté à l'aide de HCl ou NaOH (0,1 N). La lecture de pH est faite à 25 °C sur pH -mètre de marque "OHAUS". Ce dernier est étalonné avant chaque mesure avec des solutions tampons. Une masse de 0,05 g d'adsorbant est ajoutée dans chaque flacon et maintenue sous agitation, pendant 24 heures ; puis les suspensions sont filtrées et le pH final (pH_f) est alors mesuré. Le pH correspondant à l'égalité entre le pH final et le pH initial (pH_i), est désigné par point de charge zéro.

II.5.3 La spectrométrie infrarouge (Analyse FTIR)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative des matières organiques. Le spectre infrarouge de la PAP a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU FTIT-8900 ». Les pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de Matériau KBr avec 3 mg d'un échantillon d'adsorbant puis fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de 4000-400 cm^{-1} .



Figure II.2 : Spectrophotomètre Infrarouge.

II.5.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly-cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [58]. Dans notre cas cette analyse, nous permet de constater le degré de cristallinité de notre matériau biosorbant. Le spectre DRX de l'adsorbant a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU (voir Figure II.3) muni d'une source de rayons X au cuivre (Cu K α avec $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sur un domaine angulaire compris entre $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ et un balayage de $0,01^\circ \cdot \text{sec}^{-1}$.



Figure II.3 : Diffractomètre des rayons X.

II.5.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface. La microscopie

Matériels et Méthodes

électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules [59].

La morphologie de surface et la microstructure de la PAP a été visualisée par un microscope électronique à balayage « QUANTA 650 » équipé d'une sonde d'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB repose sur l'analyse et la détection des photons X émis lors de l'interaction entre les électrons et l'échantillon. Elle permet la détermination de la composition chimique de la surface de la zone de l'échantillon ciblée par le faisceau, aboutissant à une caractérisation des éléments métalliques ou minéraux en présence.



Figure II.4 : Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX.

II.6 Mise en œuvre de l'adsorption

II.6.1 Préparation de la solution BM

Avant chaque expérience, une nouvelle solution de BM à 50 mg.L^{-1} est préparée en solubilisant 26,3mg de BM dans 0,5 litre d'eau distillée. La solution obtenue est parfaitement agitée pour garantir son homogénéisation avant son utilisation. Les solutions standard destinées à l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.6.2 Dispositif expérimental d'adsorption

L'étude de l'adsorption du BM sur notre biosorbant ainsi que l'influence des différents paramètres physicochimiques a été réalisée en système batch, en utilisant le dispositif montré sur la Figure II.5.

Les principaux avantages de l'approche en mode statique, sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expériences. Les essais en batch sont réalisés dans des béchers contenant les mélanges réactionnels (50 ml ou 100 ml de solutions BM + adsorbant). Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue (300 tr. min^{-1}) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La température du système est réglée à $T = (25^\circ\text{C} \pm 2)$ par bain marie. Des prélèvements de 1 mL de solution sont effectués à intervalles de temps bien définis et les surnageants sont séparés de l'adsorbant par centrifugation (Unicen 21) à $6000 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 10 min, afin d'éviter toute perturbation due à la présence de solide en suspension. Toutes ces expériences ont été réalisées en double voire.

Le suivi de l'évolution de la concentration résiduelle du BM au cours des expériences d'adsorption est fait par l'analyse spectrophotométrique dans l'UV/Visible. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

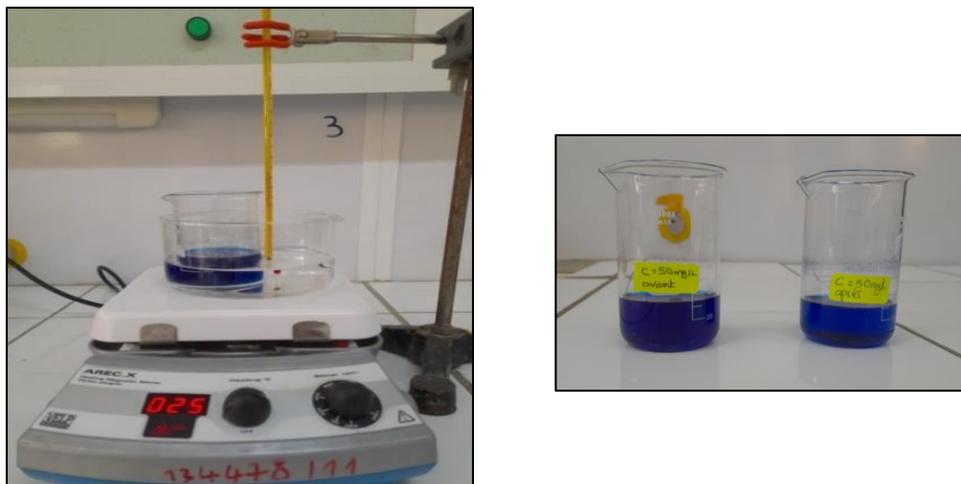


Figure II.5 : Dispositif expérimental de l'adsorption du BM sur l'adsorbant PAP.

II.6.3 La spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à envoyer un rayon lumineux d'une longueur d'onde donnée au travers d'un échantillon et de déterminer la diminution d'intensité du rayon à l'aide d'un détecteur. Cette diminution d'intensité indique que l'échantillon absorbe cette longueur d'onde. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient d'extinction est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation.

L'évolution de la concentration du BM est suivie par spectrophotomètre de marque «SHIMADZU » modèle Pharmaspec dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer Lambert :

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

Avec : **A** : Absorbance ; **I₀**: l'intensité du rayon incident ; **I** : L'intensité du rayon transmis ; **ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté; **l** : Épaisseur de la cellule optique et **C** : La concentration du polluant.

II.6.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max})

Le spectre d'absorption en UV-Visible du BM a été obtenu par un balayage spectral, couvrant la plage de 400 à 800 nm, à partir d'une solution du colorant BM. La mesure de λ_{max} a été réalisée avec une concentration de 5 mg.L⁻¹ du colorant, préparée par dilution à partir de la solution mère. La Figure II.6 indique que le spectre d'absorption du BM présente un pic à la longueur d'onde λ_{max} de 664 nm. Cette longueur d'onde a donc été utilisée pour effectuer les mesures ultérieures.

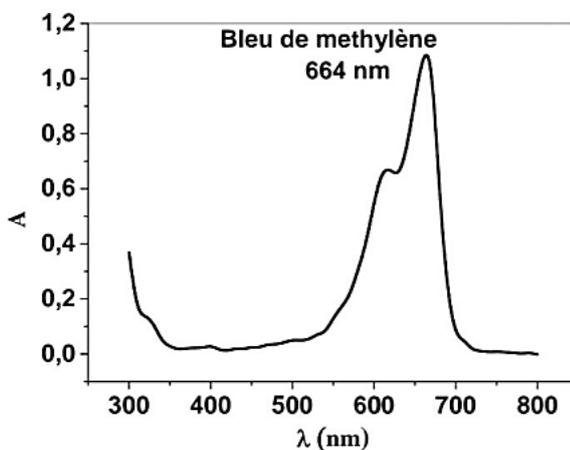


Figure II.6 : Spectre d'absorption UV-visible du BM.

II.6.5 Établissement de la courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 664\text{nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de BM (voir Figure II.7) à des concentrations connues (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 mg.L^{-1} , à volume final de 25ml) obtenues par dilution d'une solution mère de concentration 50 mg.L^{-1} .

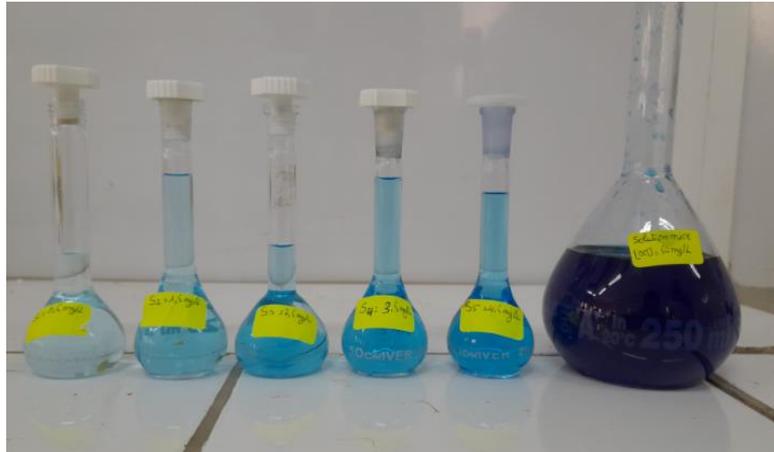


Figure II.7 : Série de solutions filles et solution mère du BM (50→0,5 mg.L^{-1}).

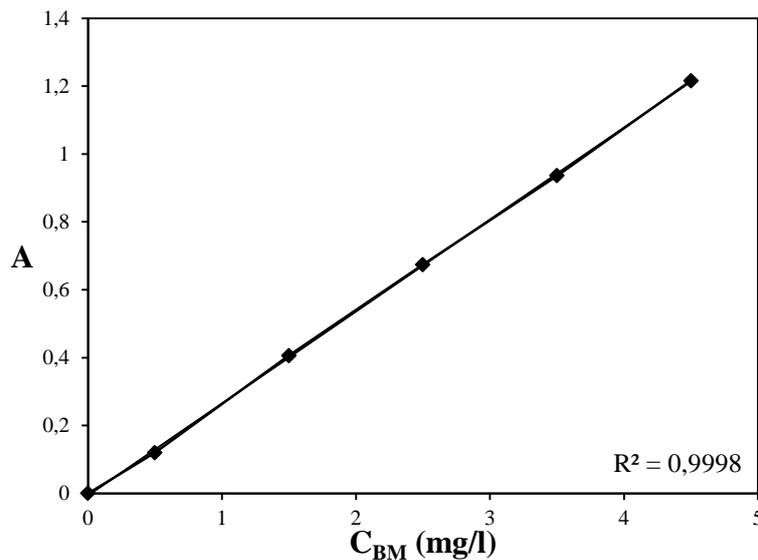


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du BM.

La droite d'étalonnage présentée sur la Figure II.8 montre une bonne linéarité pour des concentrations en BM comprises entre 0 et 5 mg.L^{-1} . Les valeurs du coefficient d'extinction molaire (ϵ) ainsi que la longueur d'onde du maximum d'adsorption (λ_{\max}) sont présentées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.

Polluant	λ_{\max} (nm)	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Domaine de concentration	Abs = $\varepsilon \cdot l \cdot C$
BM	664	8,66. 10 ⁴	0→5 (mg.L ⁻¹)	Abs = 0,2708. C _{BM}

II.6.6 Calcul des quantités adsorbées du rendement

Les quantités adsorbées de bleu de méthylène à l'instant « t » sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad \text{(II.2)}$$

Avec :

- **Q_t**: la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg.g⁻¹) à l'instant t,
- **C₀** et **C_t** : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg.L⁻¹) ;
- **V** : le volume de la solution (L) ;
- **m** : la masse de l'adsorbant (g).

Les rendements sont déterminés par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{(II.3)}$$

II.6.7 Conditions opératoires

Pour l'étude cinétique ainsi que l'effet des paramètres d'adsorption, l'ensemble des conditions opératoires est récapitulé dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Conditions opératoires des adsorptions réalisées en batch.

Effet étudié	m(g)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Durée (min)	T (°C) ± 2	pH initial
Etude cinétique	0,1	50	10→250	25	5,87
Vitesse d'agitation	0,05	50	Temps d'↔	25	5,87
Température	0,05	50	Temps d'↔	25→55	5,87
Masse d'adsorbant	0,01→0,25	50	Temps d'↔	25	5,87
Concentration initiale	0,1	5→120	240	25	5,87

Chapitre III

Caractérisation du Matériau Adsorbant

III. Caractérisation du matériau adsorbant

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation de la poudre d'arête de poisson (PAP) utilisée pour la réalisation de cette étude. Ainsi, plusieurs techniques ont été mises en œuvre parmi lesquelles : la pH-métrie, la méthode d'addition de sel pour la mesure du pH_{pcz} , la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB/EDX).

III.2 Comportement de la PAP en milieux aqueux

Il est primordial d'évaluer quantitativement les ions potentiellement relargués par la PAP dans l'eau. En effet, certains de ces ions peuvent entraîner des phénomènes de co-sorption lorsqu'ils se trouvent près de la surface du matériau adsorbant en même temps que l'adsorbat. La courbe ci-dessous illustre comment le pH d'une suspension de PAP dans de l'eau distillée varie avec le temps.

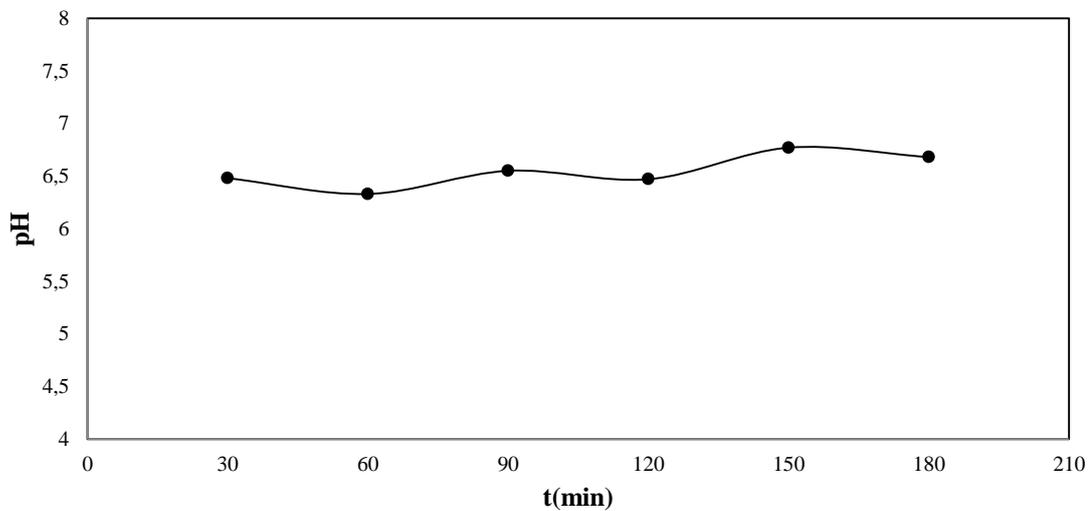


Figure III.1 : Évolution du pH d'une suspension de la PAP dans l'eau distillée.

La Figure III.1 montre que le pH de la suspension d'adsorbant reste essentiellement constant après 3 heures de contact. Cette stabilité peut s'expliquer par l'absence de migration des ions H^+ de la phase solide de l'adsorbant vers la solution aqueuse, suggérant ainsi l'absence de co-sorption. Ce résultat indique la stabilité de la PAP dans un milieu aqueux au bout de 3 heures.

Caractérisation du matériau adsorbant

La mesure du pH de la suspension d'adsorbant donne un $\text{pH} = 6,47$. Ce qui indique un caractère légèrement acide pour la PAP.

III.3 Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz})

Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption. La différence entre les valeurs initiales et finales de pH (ΔpH) a été tracée en fonction du pH initial, le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, donne le pH_{pcz} (voir Figure III.2).

La surface des matériaux peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants sont protonés par un excès de protons H^+ provenant de la solution, ce qui entraîne une charge positive sur la surface de l'adsorbant. En conséquence, le support devient attracteur d'adsorbats chargés négativement.

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pcz} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés en raison de la présence d'ions OH^- dans la solution, ce qui entraîne une charge négative sur la surface de l'adsorbant. En conséquence, le support devient attracteur d'adsorbats chargés positivement, comme le colorant cationique BM.

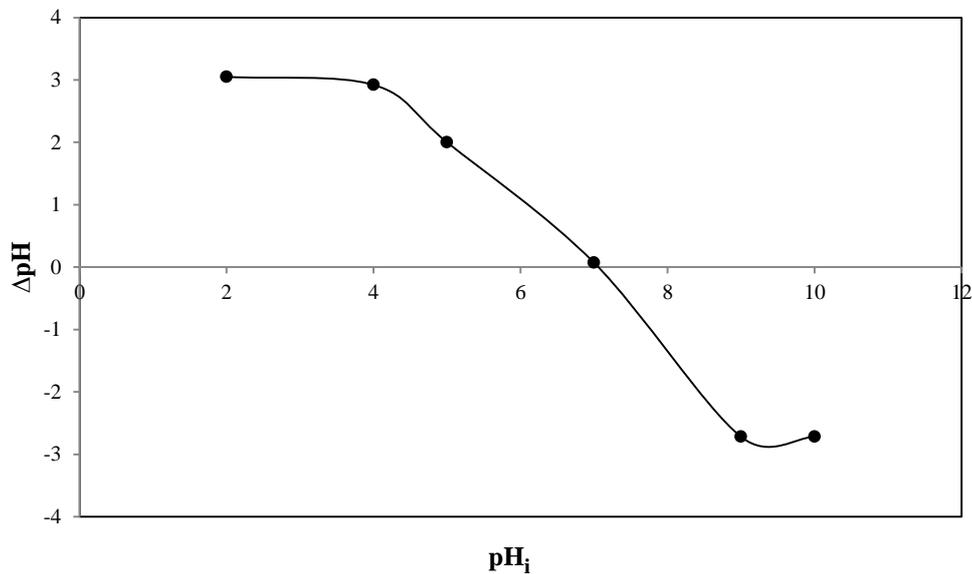


Figure III.2 : Point de chargé zéro de la PAP ($m= 0,05 \text{ g}$, $V=20\text{ml}$, $\text{vit}=250 \text{ tr.min}^{-1}$, $[\text{KNO}_3]=0,01\text{M}$, $T=19^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$).

Le pH de point de charge zéro de la PAP est égal à 7,07. En fait le pH_{pcz} des arêtes de poissons a été rapporté par plusieurs auteurs dans la littérature obtenu via la

Caractérisation du matériau adsorbant

méthode d'addition de sel et est généralement légèrement acide ou du même ordre que la valeur obtenu dans cette étude [60,61].

III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, a été réalisée pour étudier la structure cristalline des arêtes de poisson. Le diffractogramme des rayons X du biosorbant est représenté par la figure ci-dessous :

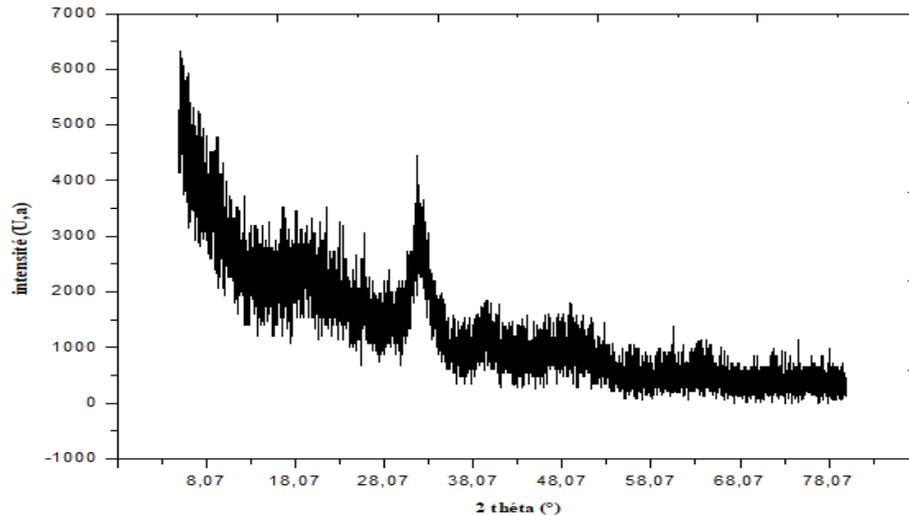


Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X de la PAP.

L'examen du diffractogramme de la PAP révèle une structure amorphe du matériau et l'absence de pics fins, ce qui laisse supposer que cette phase est très peu cristallisée. Le diffractogramme montre un pic large plus au moins intense au 2θ : $32,0^\circ$ ce pic est caractéristique d'une structure hydroxyapatite (HAP) composant principal de la phase inorganique d'arêtes de poisson [62].

III.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface de la PAP.

Le développement des comportements d'adsorption, en particulier pour la chimisorption, nécessite l'identification des groupes fonctionnels en premier lieu. La Figure III.4 illustre le spectre IRTF de l'adsorbant PAP.

La bande observée à 3285cm^{-1} peut être attribuée à la liaison d'étirement O-H. Les deux bandes situées à $2922,19\text{cm}^{-1}$ et 2850cm^{-1} ont été assignées à la liaison d'étirement C-H. La bande d'étirement C=O est située à $1741,51\text{cm}^{-1}$ [54]. Le pic à $1644,69\text{cm}^{-1}$

Caractérisation du matériau adsorbant

suggère la vibration d'étirement C=C. La bande à $1538,11\text{ cm}^{-1}$, en plus de l'étirement vibratoire de N-H, peut également être attribuée à l'étirement N=O. Les bandes observées à $1455,71\text{ cm}^{-1}$ et $871,76\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence d'étirement C-O des ions carbonates CO_3^{2-} [63]. La bande à $1161,04\text{ cm}^{-1}$ est associée à l'étirement C-O des groupements hydroxyles. Les bandes d'absorption à $1020,85\text{ cm}^{-1}$ et $557,49\text{ cm}^{-1}$ sont affectés à l'étirement P-O dans l'ion phosphate PO_4^{3-} [61]. La bande à $720,76\text{ cm}^{-1}$ est affectée à l'étirement C-C [50].

L'identification des groupes fonctionnels dans un matériau adsorbant est cruciale, car l'adsorption peut résulter d'interactions électrostatiques et de la formation de complexes entre les ions de l'adsorbât et les groupes fonctionnels présents dans l'adsorbant. L'analyse du spectre FTIR de la poudre d'arête de poisson indique une abondance de groupements fonctionnels tels que les hydroxyles, carbonyles, phosphates et carbonates. Ces groupes sont capables de favoriser l'adsorption de colorants cationiques comme le bleu de méthylène.

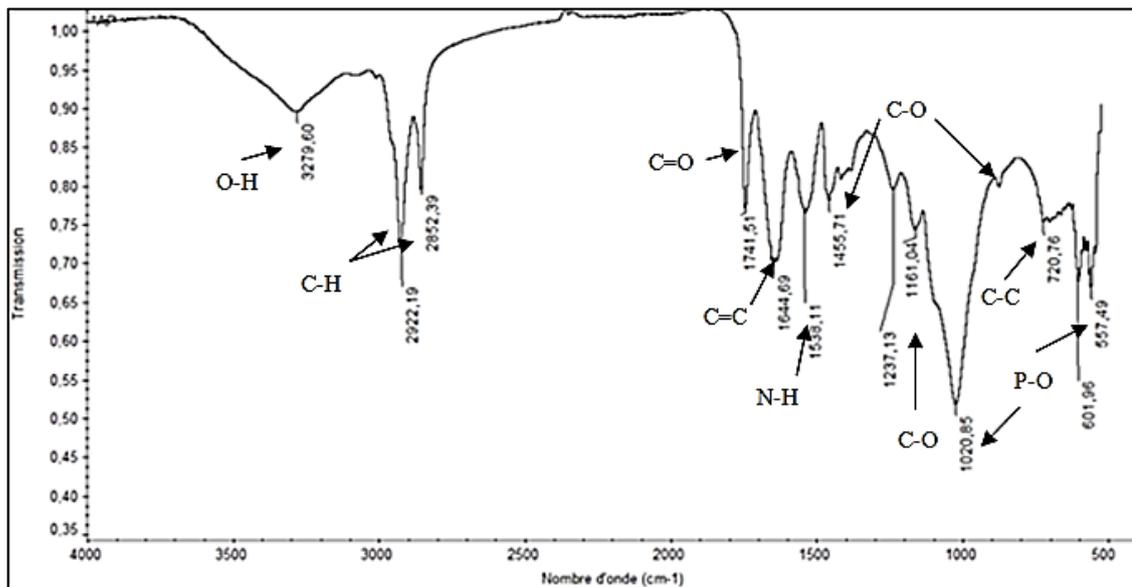


Figure III.4 : Spectre IRTF de l'adsorbant PAP.

III.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé pour étudier la morphologie apparente de l'adsorbant avant l'application du colorant. Les photographies MEB présentées à la Figure III.5.

Caractérisation du matériau adsorbant

L'image MEB de la PAP montre une diversité de cavités et une morphologie poreuse avec des pores de formes et de tailles variées. Cette surface amorphe et rugueuse joue un rôle important en augmentant la zone de contact adsorbant/absorbant, ce qui améliore la diffusion de l'adsorbant (BM^{\oplus}) sur la surface de l'adsorbant PAP lors du processus d'adsorption.

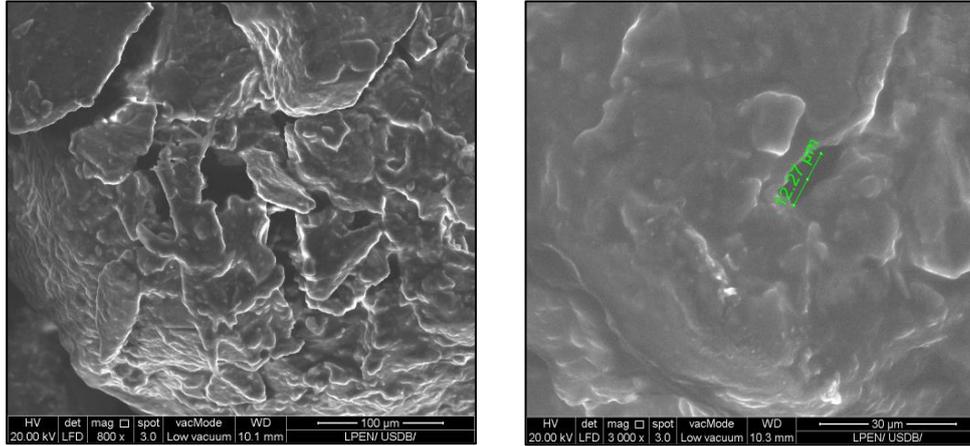


Figure III.5 : Micrographes MEB de la PAP.

Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

En complément, La microanalyse à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée afin d'avoir une appréciation quantitative de la composition chimique élémentaire de la PAP (voir Figure III.6).

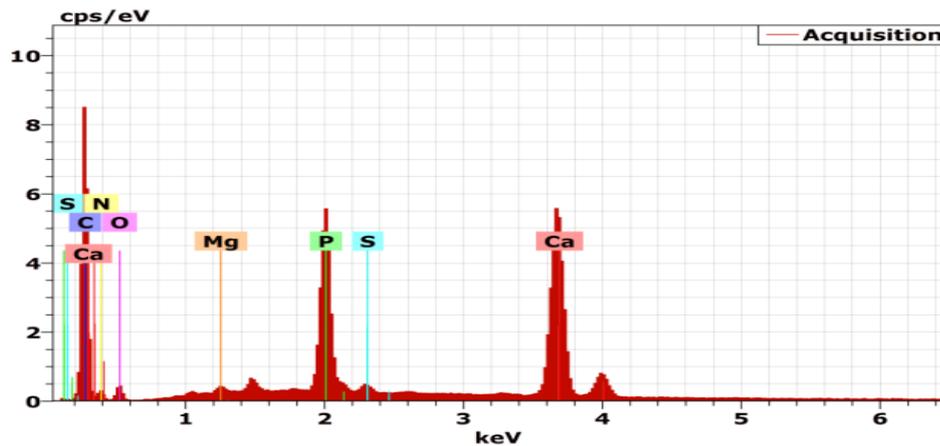


Figure III.6 : Spectre EDX de la PAP avant adsorption de BM.

La composition élémentaire des adsorbants est regroupée dans le tableau ci-dessous. Comme tout biomatériau contenant des os, les principaux constituants de la

Caractérisation du matériau adsorbant

PAP sont le carbone, calcium, l'azote, phosphore et oxygène. On note aussi des traces de soufre et magnésium (0,29- 0,14%) très probablement des impuretés.

Tableau III.1 : Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments C, Ca, N, P et O dans la PAP.

Les éléments	Pourcentage atomique %
Carbone	60,60
Calcium	16,14
Azote	9,62
Phosphore	6,94
Oxygène	6,27
Soufre	0,29
Magnésium	0,14

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV. Résultats et discussions

Partie A

IV.1 Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques

IV.1.1 Introduction

Dans cette section de notre étude, nous présentons les résultats variés obtenus concernant l'influence de différents paramètres sur l'adsorption du BM par les arêtes des poissons tels que:

- Le temps de contact de l'adsorbant avec la solution contaminée ;
- La vitesse d'agitation ;
- La masse d'adsorption ;
- La concentration initiale en colorant BM ;
- La température du milieu.

Cette partie sera complétée par un examen des paramètres thermodynamiques afin de cerner l'aspect des énergies mises en jeu dans le mécanisme d'adsorption. Des expériences d'adsorption en batch sur le bioadsorbant sélectionné, permettront ensuite d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique d'adsorption du colorant BM et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale via les isothermes d'adsorption.

IV.1.2 Effet du temps de contact

L'évolution de la capacité de rétention du BM sur l'adsorbant PAP en fonction du temps est représentée sur la figure ci-dessous :

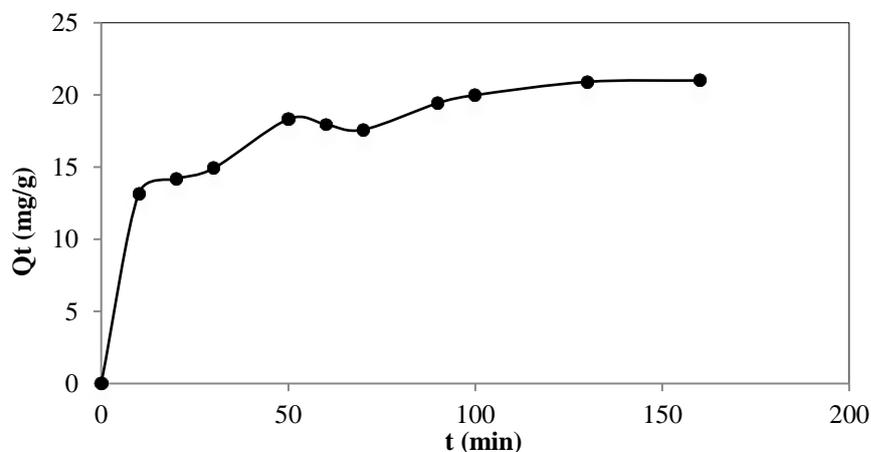


Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m=0,1$ g, $V_{BM}=100$ mL, $vit=300$ tr.min⁻¹, $C_{BM}=50$ mg.L⁻¹, $pHi=5,87$, $T=25$ °C et $t=160$ min).

Résultats et Discussions

La Figure IV.1 illustre la quantité adsorbée du BM par le matériau PAP en fonction de temps. On note que la capacité d'adsorption croît rapidement au cours des 50 premières minutes, ensuite elle évolue lentement jusqu'à 130 min, puis elle reste pratiquement constante. D'une façon générale la première étape correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est $21,01 \text{ mg.g}^{-1}$. Ainsi, on obtient des capacités d'adsorption importantes pour un biosorbant non modifié [59]. Pour la suite de l'étude les mesures d'équilibres seront effectuées après 130 min.

IV.1.3 Effet de la vitesse d'agitation

La figure suivante donne l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation.

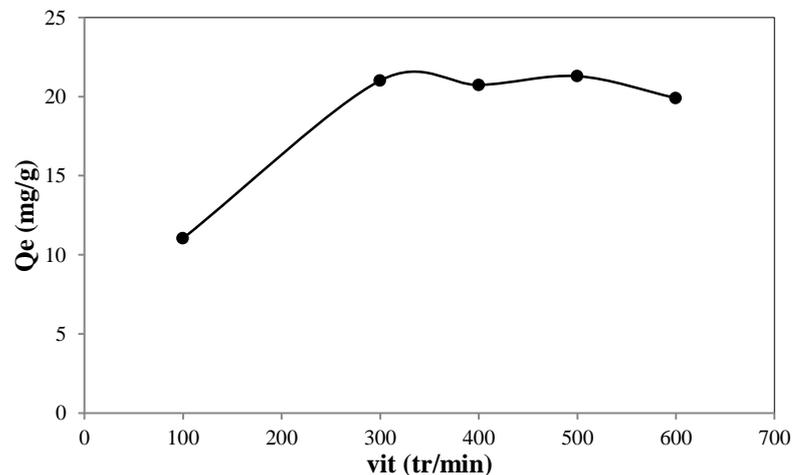


Figure IV.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM de la PAP ($m = 0,05 \text{ g}$, $V_{\text{BM}} = 50 \text{ mL}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pHi naturel} = 5,87$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t_{\text{eq}} = 130 \text{ min}$).

Nous constatons que la quantité de BM adsorbée par la PAP varie de 11 mg.g^{-1} à 21 mg.g^{-1} quand la vitesse d'agitation augmente de 100 à 600 tr.min^{-1} , ensuite elle se stabilise. Les essais d'adsorption se poursuivront en maintenant une vitesse d'agitation égale à 300 tr.min^{-1} .

IV.1.4 Effet de la masse d'adsorbant

La figure ci-dessous montre l'influence de la masse de la PAP sur la capacité d'adsorption du colorant ainsi que le rendement.

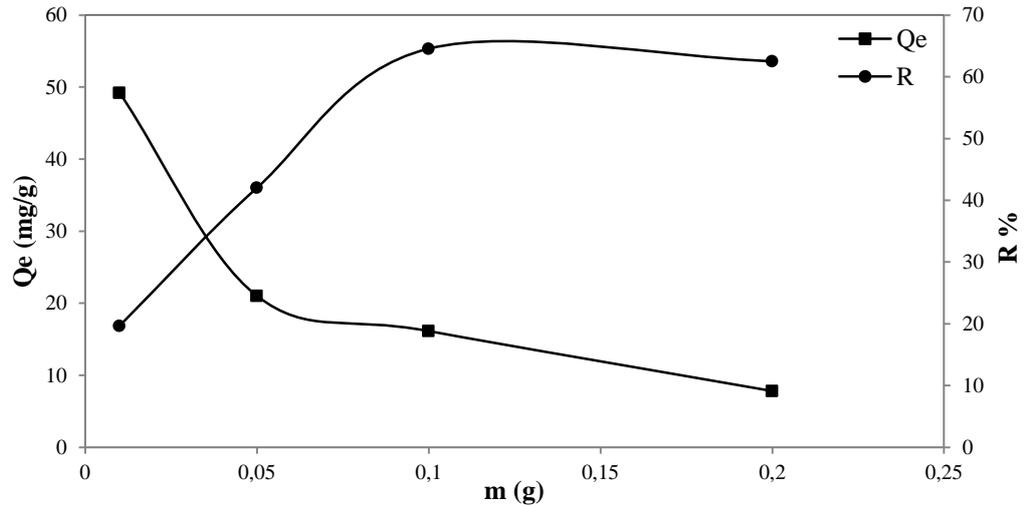


Figure IV.3 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par PAP ($V_{\text{BM}} = 50 \text{ mL}$, $C_{\text{BM}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, vit = 300 tr.min^{-1} , pHi naturel = 5,87, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{eq}} = 130 \text{ min}$)

On peut voir sur la Figure IV.3 que le taux d'élimination du BM sur la PAP augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cette amélioration de rendement peut être attribuée à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. On observe que le meilleur rendement d'adsorption du BM sur la PAP ($R = 64,5 \%$) est attribuée à la masse 0,1 g pour. D'autre part, la lecture de la Figure IV.3 montre une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la masse d'adsorbant introduite augmente, cette diminution s'explique par la réduction de la surface effective. En fait, tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption [64]. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. Un comportement similaire est rapporté dans la littérature, pour l'effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant BM par d'autres types d'adsorbants [65, 66]. Dans la suite des investigations, les expériences restantes ont été menées à 0,1 g (2 g.L^{-1}).

IV.1.5 Effet de la concentration initiale

L'étude de l'influence de la concentration initiale du BM sur le processus d'adsorption est illustrée par la Figure IV.4.

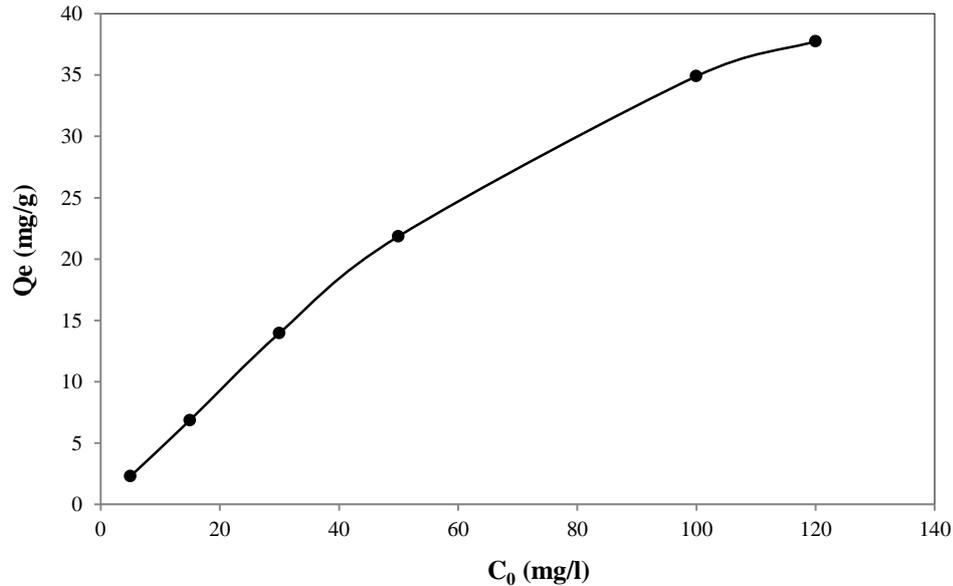


Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale sur la quantité de BM adsorbée par PAP ($m = 0,1$ g, $V = 50$ mL, $vit = 300$ tr.min⁻¹, pHi naturel = 5,87 $T = 25$ °C et $t = 250$ min).

Les résultats tirés de cette figure montrent qu'il existe une dépendance entre la quantité de colorant adsorbée et sa concentration initiale. En effet, l'augmentation de la concentration initiale entraîne celle de la capacité d'adsorption. Ce résultat tout à fait classique, est généralement expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale induit l'élévation de la force motrice du gradient de concentration et par conséquent permet de vaincre les résistances de transfert des molécules BM depuis le cœur de la solution vers l'interface adsorbant/solution [64].

Les quantités adsorbées augmentent de ~ 2 à 38 mg.g⁻¹ dans la plage de concentrations initiales étudiées ($5 \rightarrow 120$ mg.L⁻¹). Par ailleurs, on note l'absence de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que la poudre des arêtes des poissons pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes.

IV.1.6 Effet de la température

La Figure IV.5 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [67]. On trouve dans la littérature des travaux qui montrent que l'augmentation de la température améliore la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la

Résultats et Discussions

viscosité de la solution [68] et d'autres travaux montrent que l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [69].

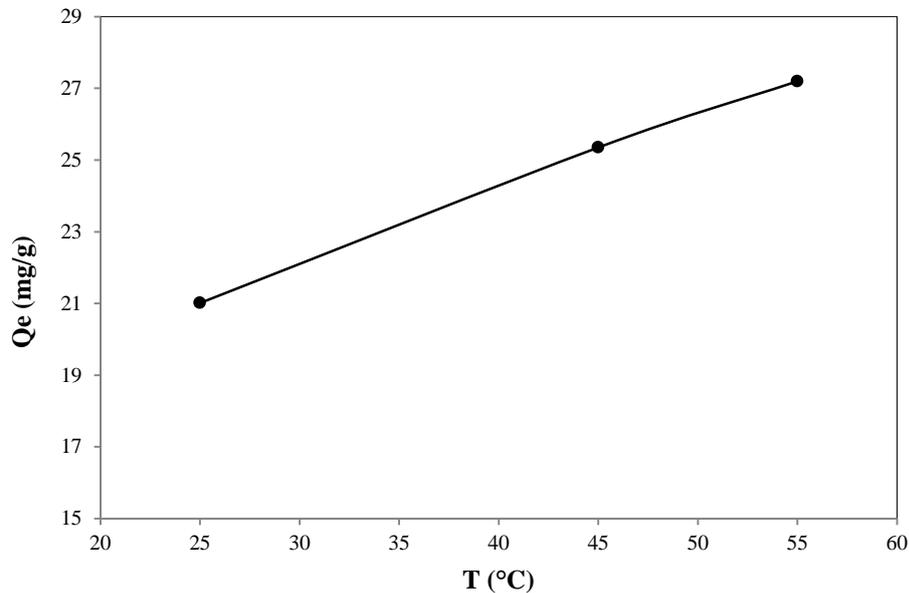


Figure IV.5 : Effet de la température sur l'adsorption du BM par la PAP ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg.L⁻¹, vit = 300 tr.min⁻¹, pHi naturel = 5,87 et $t_{eq} = 130$ min).

La figure ci-dessus indique que la température a un effet positif sur l'adsorption du BM par les arêtes de poisson ($Q_e \rightarrow$ de 21 à 27 mg.L⁻¹). Étant donné la notable augmentation de la rétention du BM avec la température, on peut conclure que l'adsorption est endothermique pour la PAP.

IV.1.7 Aspects énergétiques

L'exploitation des résultats d'adsorption obtenus à différentes températures, permet le calcul des paramètres thermodynamiques (ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0) via les équations présentées dans la partie I.3.8. La Figure IV.6 illustre l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

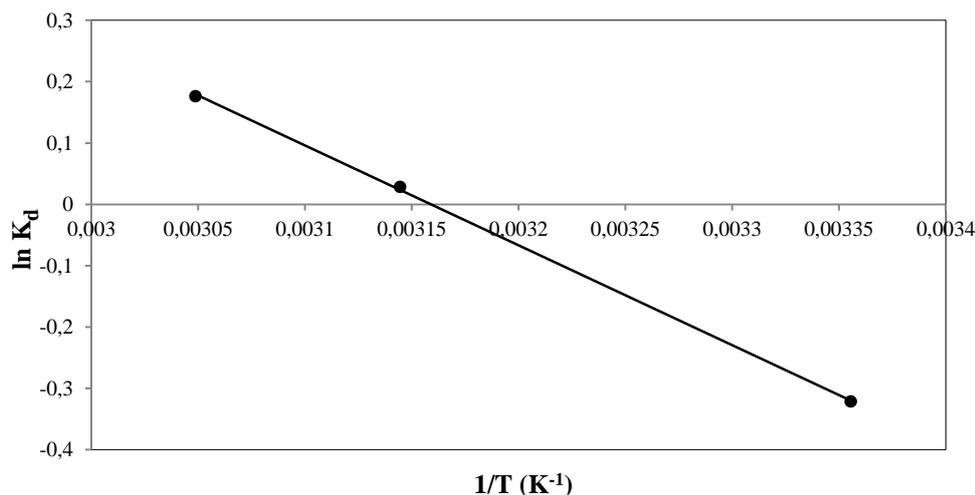


Figure IV.6 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la PAP.

Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔS^0 et ΔH^0) extrapolées à partir de la droite et ΔG^0 :

Tableau IV.1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la PAP.

Paramètres thermodynamiques				
T (°C)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹)	R ²
25	0,7933	13,538	42,7689	0,9997
45	-0,0619			
55	-0,4896			

La valeur positive de ΔH^0 confirme que le processus d'adsorption est endothermique, ce qui est une indication de l'existence d'une interaction entre la poudre d'arêtes de poisson et le BM. Par ailleurs, on constate une adsorption physique pour le couple BM/PAP ($\Delta H^0 < 40$ kJ.mol⁻¹). À 25°C, ΔG^0 prend une valeur positive ce qui indique un processus d'adsorption non-spontanée, alors qu'à 45°C et 55°C ΔG^0 prend des valeurs négative ce qui signifie, un processus spontané. La valeur positive de ΔS^0 reflète l'affinité du biosorbant pour le BM et suggère une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant l'adsorption. D'autre part, on constate que le terme enthalpie que est plus important que le terme entropique, ce qui suggère que l'adsorption du colorant cationique sur la surface de la PAP est due essentiellement à des interactions électrostatiques [64].

Partie B

IV.2 Isothermes d'adsorption

IV.2.1 Isothermes simples d'adsorption

L'isotherme d'adsorption donne des informations importantes sur les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination de l'adsorbant par l'adsorbant d'une part, d'autre part elle constitue un outil permettant d'accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle. Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série de mesure d'adsorption en système batch à différentes concentrations en colorant variant de 5 à 120 mg.L⁻¹. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs optimales. L'isotherme d'adsorption de BM sur la PAP est présentée via la Figure IV.7 :

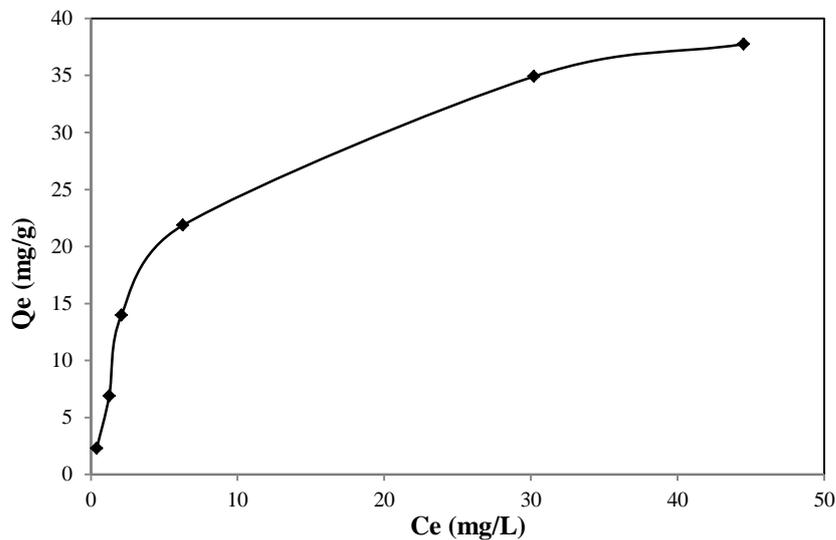


Figure IV.7 : Isotherme simple d'adsorption du BM sur la PAP.

D'après cette figure, on observe que la capacité d'adsorption de notre adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre sans atteindre un palier dont on peut supposer qu'il apparaîtra pour des valeurs de concentrations supérieures à celles choisies.

Ainsi, d'après la classification de Giles et al. [23] Pour l'adsorption liquide-solide, l'isotherme de cette étude montre une allure du type L. La forme L traduit une affinité entre le matériau adsorbant et le BM et indique l'absence d'une forte compétition entre le solvant et l'adsorbant pour occuper les sites de sorption [70].

IV.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour optimiser un système adsorbant-adsorbant relatif à l'élimination de polluants organiques, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant

Résultats et Discussions

de représenter les données expérimentales d'équilibres. Les paramètres des isothermes d'adsorption sont généralement estimés par la méthode de la régression linéaire (RL) et la validité du modèle est souvent basée sur la valeur de R^2 . Cependant, l'utilisation de ce paramètre à lui seul et de la RL peut dans certains cas ne pas rendre compte de la qualité de la modélisation. Ainsi, nous avons utilisé dans notre étude la régression non linéaire (RNL), le test statistique khi-carré (χ^2) et le test graphique via les diagrammes de parité (résidus) qui permettent une confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation.

A contrario du R^2 , plus le χ^2 est petit plus le modèle décrit bien les résultats empiriques, le khi-carré est calculé selon l'équation suivante :

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (IV.1)$$

Dans le présent travail, les modèles d'isotherme testés sont choisis parmi ceux susceptibles de rendre compte du type L. En effet, trois modèles à deux paramètres ont fait l'objet de calculs en RL et en RNL, ce sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Trois autres modèles à trois paramètres (Toth, Sips et Redlich-Peterson) ont par ailleurs fait l'objet de calculs en RNL. L'utilisation des différents modèles pour interpréter nos résultats d'adsorption se justifie par les informations complémentaires qu'ils peuvent nous apporter. L'ajustement des valeurs expérimentales aux différents modèles sont réalisés à l'aide du logiciel Origin, version 18, en utilisant le programme de la régression non linéaire. Le meilleur modèle retenu parmi ceux testés dans cette étude sera évalué selon le coefficient de régression (R^2), la fonction d'erreur (χ^2) et la valeur de la quantité maximale obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la PAP en RL et en RNL.

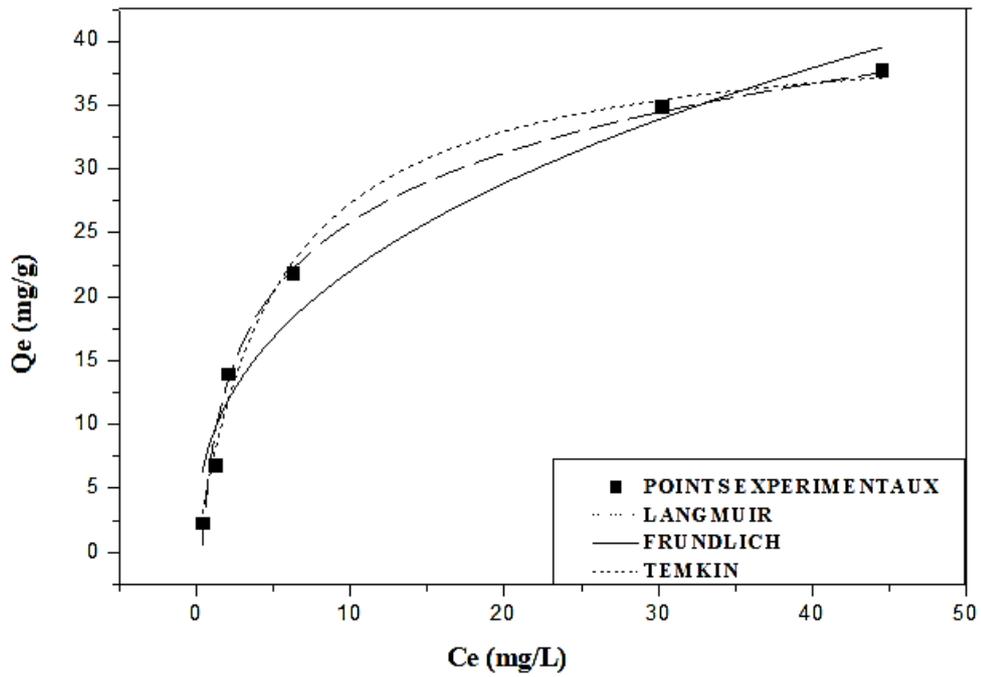


Figure IV.8 : RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres du colorant BM sur la PAP.

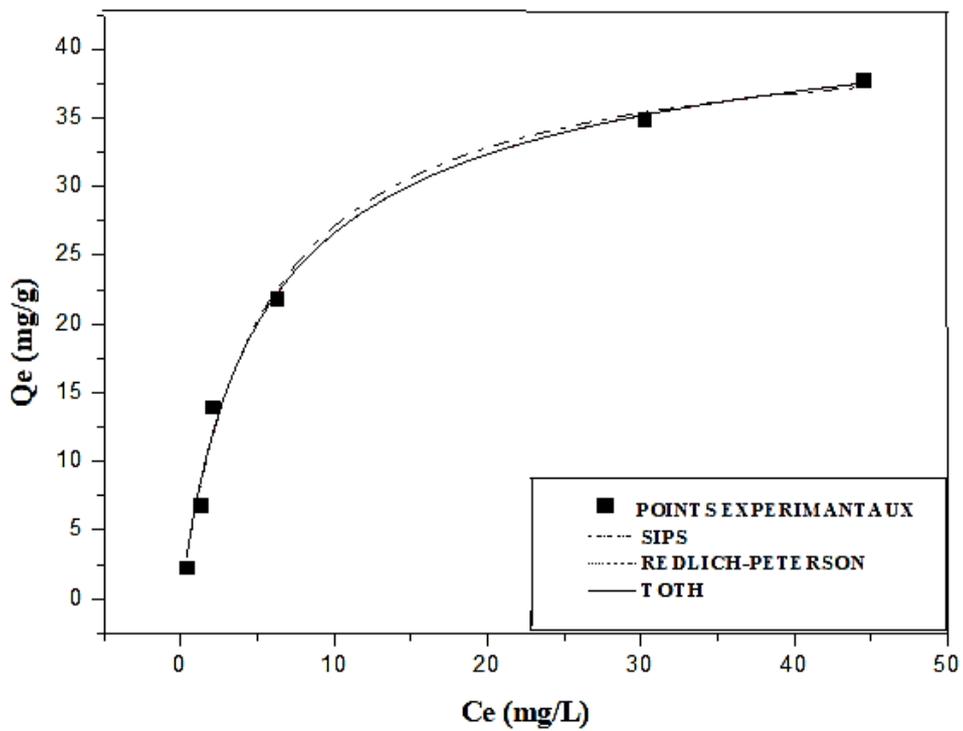


Figure IV.9 : RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la PAP.

Résultats et Discussions

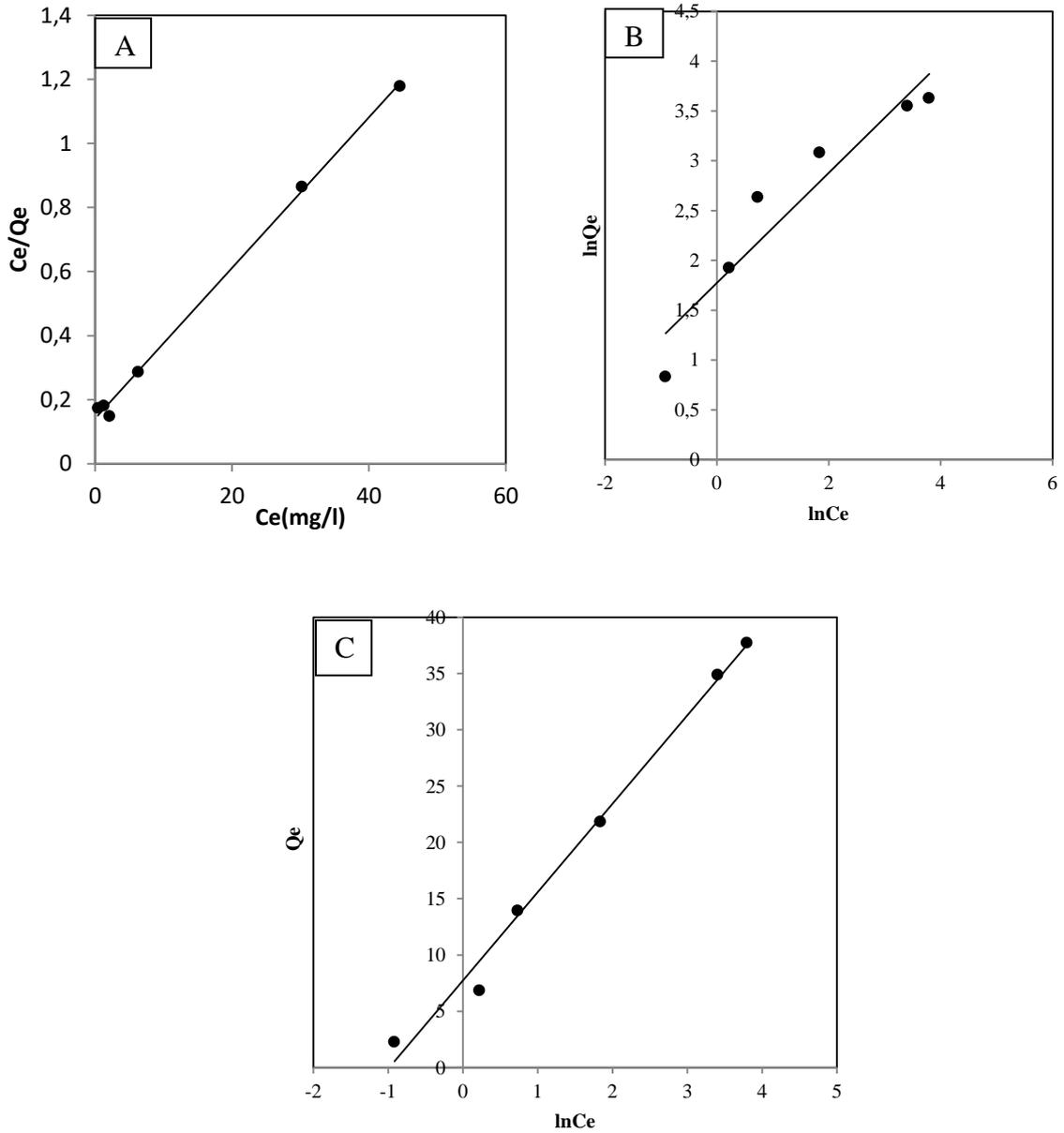


Figure IV.10 : RL des isothermes d'adsorption du colorant BM sur la PAP à 25 °C, (A) Langmuir, (B) Freundlich et (C) Temkin

Les valeurs des constantes d'adsorption des différentes isothermes, les coefficients de corrélation (R^2) et les valeurs du khi carré sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RL et RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la PAP.

Modèles à deux paramètres								
Langmuir			Freundlich			Temkin		
	RNL	RL		RNL	RL		RNL	RL
$Q_{max}(mg.g^{-1})$	41,49952	42,55319	1/n	0,11203	0,5529	$B(g.mg.mol^{-1})$	7,84449	3,92225
$K_L(L.mg^{-1})$	0,19215	0,16726	$K_F(L.mg^{-1})$	0,39198	5,89851	$K_T(L.mg^{-1})$	2,68391	7,20342
R^2	0,99113	0,9973	R^2	0,94777	0,9038	R^2	0,98784	0,9903
χ^2	1,88295	0,90691	χ^2	11,09064	7,94746	χ^2	2,58225	6,17993
Modèle à trois paramètres								
Sips		Redlich-Peterson			Toth			
$Q_m(mg.g^{-1})$	42,04804	$A_{RP}(L.g^{-1})$	8,86202	$Q_m(mg.g^{-1})$	34,00684			
$K_s(L.g^{-1})$	0,18442	$K_{RP}(mg.L^{-1})$	0,26629	$K_{Toth}(mg.g^{-1})$	0,24554			
n_s	0,9717	n_{RP}	0,94225	n_T	0,94225			
R^2	0,98828	R^2	0,98921	R^2	0,9892			
χ^2	2,48837	χ^2	2,29184	χ^2	2,29193			

De façon générale, on constate que le mode de régression linéaire pour les modèles d'isothermes à deux paramètres représente mieux les résultats expérimentaux vu les valeurs élevées du coefficient de régression et des faibles valeurs des erreurs calculées χ^2 comparées à celles du mode non linéaire. Les modèles de Langmuir, Temkin, Redlich-peterson, Sips et Toth (RNL et RL) décrivent d'une façon très satisfaisante le processus d'adsorption du BM sur la PAP via l'ajustement des points expérimentaux avec des $R^2 > 0,98$. À l'aide du modèle de Langmuir, il est possible d'examiner le caractère favorable ou non de la sorption via le facteur de séparation RL.

Les valeurs RL calculées sont comprises entre 0,04 et 0,51, ces valeurs comprises dans l'intervalle [0 ; 1] montrent que l'adsorption du BM sur la PAP est favorable. D'après la Figure IV.11, on constate qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de RL, ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption du BM par la PAP, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude des paramètres d'adsorption dans la partie IV.1.5.

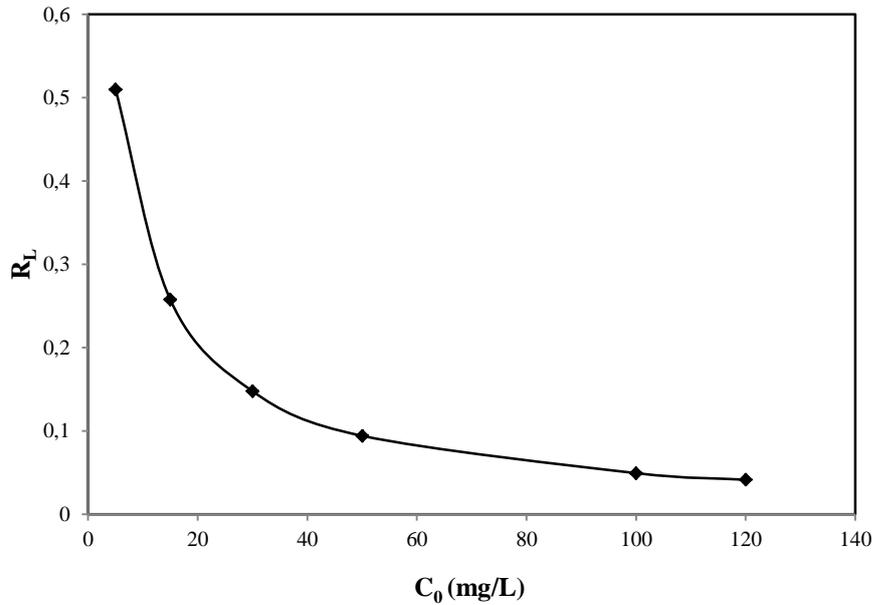


Figure IV.11 : Évolution facteur de séparation R_L en fonction de C_0 .

Par ailleurs, on observe que le modèle de Freundlich présente la corrélation la plus faible parmi les six modèles étudiés ($R^2 \sim 0,94$ en RNL et $\sim 0,90$ en RL). Pour ce modèle, on constate que la valeur du coefficient $1/n$ (0,5 et 0,11) s'indexent parfaitement avec les valeurs d'Hassler (0,2-0,8) ce qui révèle encore une fois un processus favorable à l'adsorption du BM. Enfin, une très bonne corrélation est observée avec le modèle de Langmuir en RL avec un $R^2 > 0,997$, un $\chi^2 = 0,9$ et une capacité maximale prédite ($Q_{\max} = 42,55 \text{ mg.g}^{-1}$) très proche de celle obtenue expérimentalement ($Q_{\max} \sim 38 \text{ mg.g}^{-1}$). Ainsi, le modèle sélectionné pour décrire le mieux nos points expérimentaux est celui de Langmuir. Par ailleurs, ce résultat est confirmé par la valeur du paramètre n_S du modèle de Sips qui est très proche de 1 ($n_S = 0,97$) voir partie I.3.6.

IV.2.3 Analyse graphique

Une autre façon de valider modèle retenu dans cette étude, s'appuie sur la confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation. Cette confrontation a donné le diagramme de parité de la Figure IV.12.

Nous avons représenté les valeurs des prédictions obtenues à l'aide des modèles en fonction des valeurs des points expérimentaux. Nous remarquons que l'ensemble des points obtenus s'aligne autour de la première bissectrice, ce qui indique que les modèles représentent bien l'expérimentation effectuée. La dispersion des points autour de la

Résultats et Discussions

droite, est plus limitée avec le modèle de Langmuir qu'avec les autres modèles, ceci corrobore les résultats obtenus précédemment.

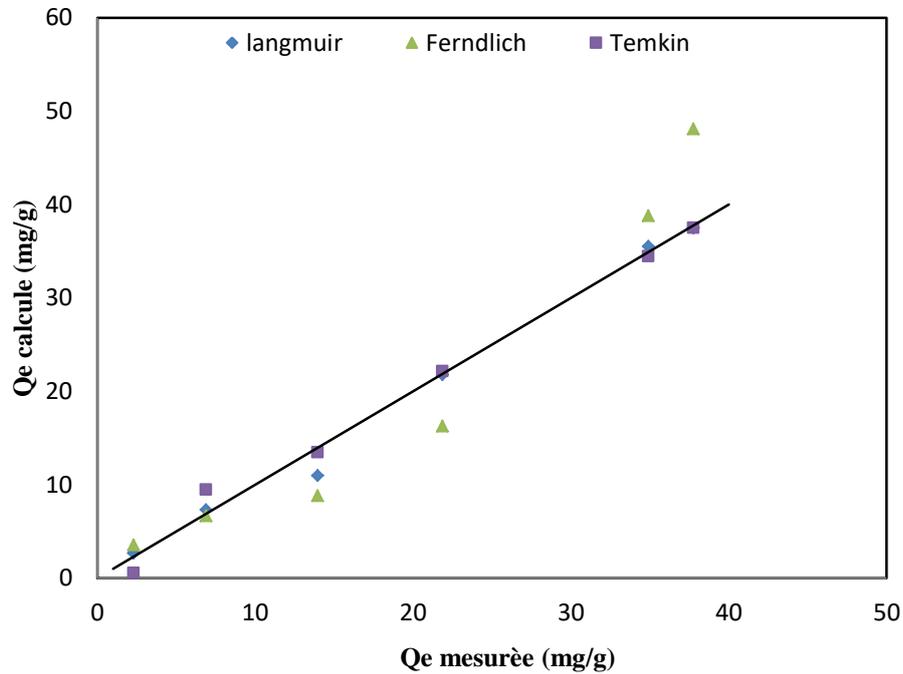


Figure IV.12 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir, Freundlich et Temkin.

IV.2.4 Comparaison de notre étude avec d'autres travaux

Afin de situer l'adsorbant de cette étude vis-à-vis d'autres travaux, le Tableau IV.3 expose une comparaison entre la valeur de Q_{\max} obtenue dans ce travail et des valeurs rapportées dans la littérature pour des bioadsorbants. D'après ce tableau, on peut conclure que les arêtes de poisson tiennent une très bonne place parmi les bioadsorbants, non modifiés et modifiés relatés dans la littérature.

Résultats et Discussions

Tableau IV.3 : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants à température ambiante.

Adsorbants	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Références
Poudre d'arêtes de poisson	41,55	Cette étude
Charbon d'os de bovins	5	[71]
Coquilles de céréales	21,50	[72]
Apatite biogénique (arêtes de poisson)	13,56	[73]
Caulerpara cemosia var. cylindracea	3,423	[74]
Arête de poisson dérivée du carbone sulfoné	35,714	[75]
Noyaux de datte	6,7010	[76]
Peau de banane	20,8	[77]
Coquille d'œuf	16,43	[78]
Écorce d'orange	18,6	[77]
Coques de noix de coco	15,59	[79]

Partie C

IV.3 Modèles cinétique mécanisme d'adsorption

IV.3.1 Introduction

L'étude des modèles cinétiques représente une démarche utile, du fait qu'elle permet l'obtention de certaines informations concernant le mécanisme de déplacement de la molécule polluante depuis la solution jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant. Les cinétiques d'adsorption peuvent être contrôlées par plusieurs phénomènes : le transfert de matière externe, le transfert de matière interne et, enfin, le phénomène d'adsorption physique ou chimique. Dans cette optique et pour confirmer l'intervention de telle ou telle étape dans le processus global, la modélisation des cinétiques d'adsorption est considérée sous deux aspects distincts :

- Modèles réactionnels : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO) et Elovich.
- Modèles de diffusion : intra-particulaire, externe et Boyd

Les modèles cinétiques ont fait l'objet de calculs en RL et en RNL. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs

Résultats et Discussions

du coefficient de corrélation (R^2), qui permet une estimation qualitative. En outre, on utilise également l'erreur khi-carré (χ^2), comme test statistique afin d'avoir une appréciation quantitative, quand à l'applicabilité de ce modèle.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{t,\text{exp}} - q_{t,\text{cal}})^2}{q_{t,\text{cal}}} \quad (\text{IV.1})$$

IV.3.2 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques : PPO, PSO, Elovich, diffusion intra-particulaire et externe sont discutés en détails dans la partie I.3.6. Les graphiques des représentations en RNL et en RL de ces modèles sont regroupés dans les Figures : IV.13 et IV.14 respectivement. Leurs paramètres respectifs sont listés dans le Tableau IV.4.

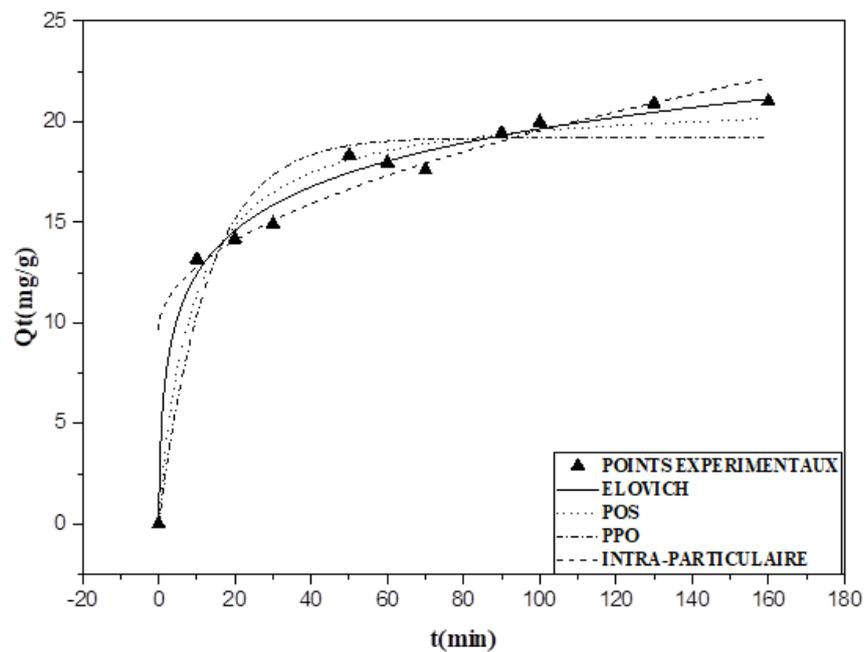


Figure IV.13 : RNL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur PAP.

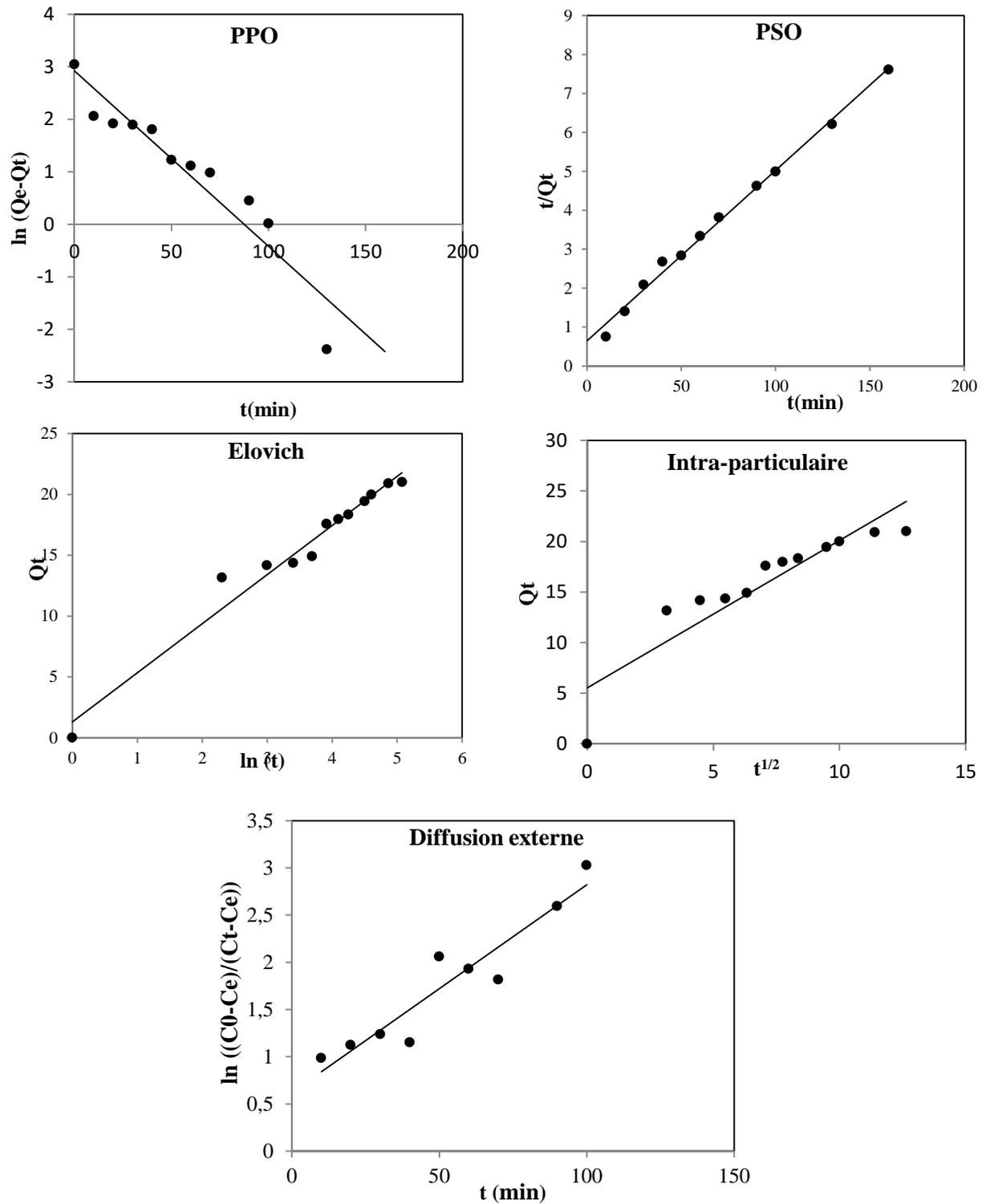


Figure IV.14 : RL des modèles la cinétique d'adsorption du BM sur la PAP.

Tableau IV.4 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique d'adsorption de BM sur la PAP.

	Les paramètres	RNL	RL
PPO	$Q_{e_{exp}}(mg.g^{-1})$	21,01	21,01
	$Q_{e_{cal}}(mg.g^{-1})$	19,21298	18,69769
	$k_1 (min^{-1})$	0,07788	0,0335
	R^2	0,92179	0,8987
	χ^2	2,79462	10,2946
PSO	$Q_{e_{exp}}(mg.g^{-1})$	21,01	21,01
	$Q_{e_{cal}}(mg.g^{-1})$	21,23343	22,83105
	$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	0,00546	0,00296
	$h(mg.g^{-1}.min^{-1})$	2,46169	1,54292
	R^2	0,96857	0,9941
	χ^2	1,12285	5,10883
Elovich	$\beta (mg.g^{-1})$	0,31682	0,24787
	$\alpha (mg.g^{-1}.min^{-1})$	15,9295	5,57170
	R^2	0,98892	0,967
	χ^2	0,39585	0,84441
Diffusion intra-particulaire	$k_i (mg.g^{-1}.min^{-1/2})$	0,98869	0,482
	$C (mg.g^{-1})$	9,6717	10,018
	R^2	0,90462	0,9427
	χ^2	0,91112	2,06466
Diffusion externe	$k' (min^{-1})$	0.022	
	B	0.6217	
	R^2	0,8955	

IV.3.1.1 Modèle du pseudo-premier ordre

D'après le Tableau IV.4, on constate que pour le modèle du pseudo-premier ordre le coefficient de corrélation $R^2 = 0,8987$ pour RL et $R^2=0,9218$ pour RNL. On remarque aussi que la valeur du khi-carré calculée est très élevée en RL ($\chi^2 = 10,2946$) qu'en RNL ($\chi^2 = 2,79462$). Par contre, on note un écart faible entre les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales et calculées en RL et RNL.

IV.3.1.2 Modèle du pseudo-second ordre

La confrontation des résultats issus des différents modèles cinétiques, indique que le pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié pour décrire le processus se déroulant à la surface de la PAP sur tout l'intervalle de temps étudié, avec des $R^2 > 0,99$ en RL et des valeurs Q_e calculées en accord avec les Q_e expérimentales. La constante

Résultats et Discussions

cinétique du PSO est de l'ordre de $10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et la valeur du taux initial d'adsorption est moyenne ($h = 2,46 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). L'ordre de réaction du modèle PSO, suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat/adsorbant et que la diffusion intra-particulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle du processus d'adsorption [80].

IV.3.1.3 Modèle d'Elovich

Les données compilées dans le Tableau IV.4, montrent que le modèle d'Elovich peut être applicable dans le cas de la PAP avec des $R^2 = 0,988$ pour RNL et $R^2 = 0,967$ pour RL et des χ^2 faibles. Toutefois, d'après la littérature ce modèle décrit principalement l'adsorption chimique. Selon les résultats de l'aspect énergétique du couple BM/PAP l'adsorption est un processus physique, donc on s'abstient de retenir ce modèle.

IV.3.1.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats obtenus pour ce modèle indiquent clairement que la diffusion intra-particulaire ne représente pas un processus de diffusion contrôlée pour le couple BM/PAP ($R^2 = 0,90$ pour RNL et $R^2 = 0,94$ pour RL). En effet, la pénétration interne du colorant dans les pores des arêtes de poisson n'est pas le seul mécanisme influençant la cinétique de sorption. Il y a une combinaison de plusieurs étapes distinctes, comme illustré par la Figure IV.15 qui montre des courbes présentant des segments linéaires multiples.

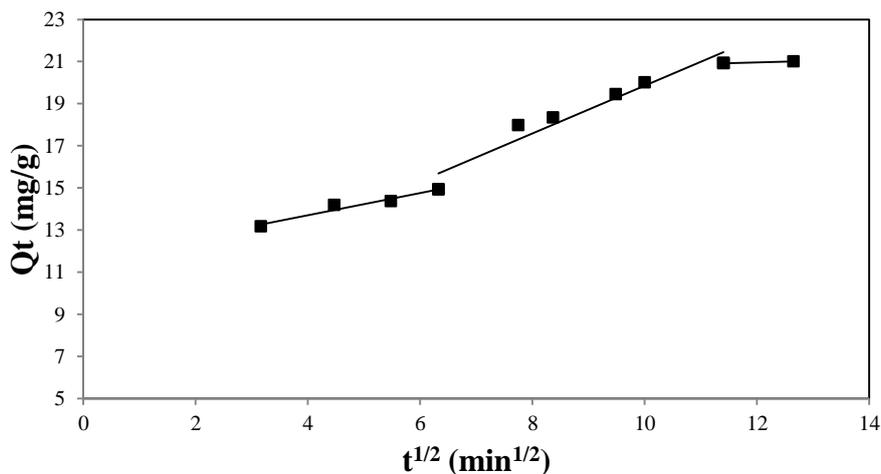


Figure IV.15 : Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur la PAP.

Résultats et Discussions

La courbe Q_t en fonction $t^{1/2}$, présente trois segments de droites. En général, La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée (adsorption externe). La seconde portion est attribuée à la diffusion intra-particulaire et la troisième peut être assignée à la diffusion à travers les cavités les moins accessibles [81]. Par ailleurs, d'autres auteurs attribuent cette portion à l'étape d'adsorption consistant à la formation d'un plateau correspondant à l'équilibre. La diffusion intra-particulaire est souvent représentée par la deuxième linéarité, ainsi les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire sont déterminés via cette droite.

Tableau IV.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.

Diffusion intra-particulaire	Première étape		
	k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²
	0,5252	11,605	0,9532
	Deuxième étape		
	k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²
	1,1324	8,532	0,9334
	Troisième étape		
	k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²
	0,074	20,076	1

IV.3.1.5 Modèle de diffusion externe

Le coefficient de corrélation R^2 (~0,9) calculé, montre, la bonne adéquation du modèle de diffusion externe pour la PAP. Cependant, la droite ne passe pas par l'origine; ce qui indique que la diffusion externe n'est pas la seule étape limitante.

IV.3.1.6 Modèle de Boyd

Les résultats obtenus via les modèles de diffusion externe et interne supposent que le processus d'adsorption du BM par la PAP est impacté par les deux modes de diffusion, Boyd est l'un des modèles le plus souvent utilisé pour confirmer cette hypothèse [82, 83]. La courbe ci-dessous représente $\beta_t = f(t)$ et les paramètres cinétiques correspondants. Ainsi, comme on peut le constater la courbe de Boyd est une droite qui ne passe par l'origine, ce qui confirme que la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption.

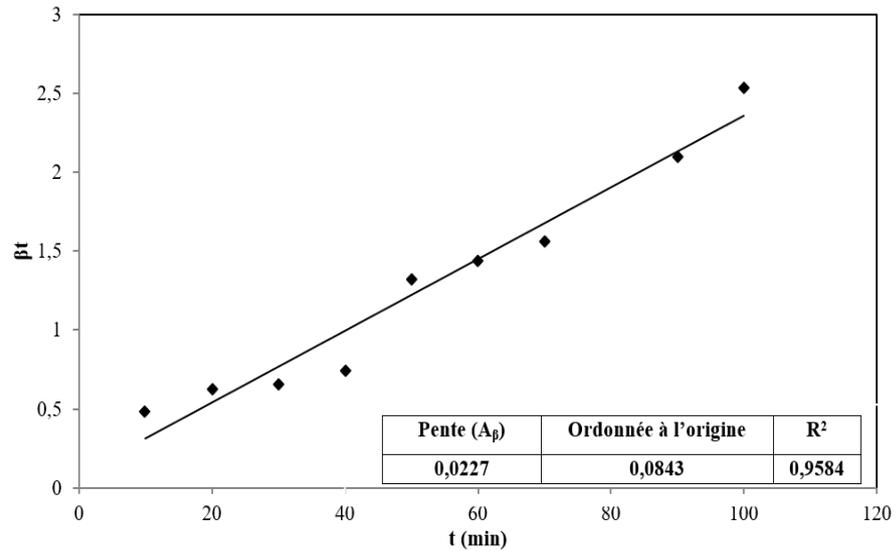


Figure IV.16 : Modèle cinétique de Boyd pour l'adsorption du colorant BM sur la PAP.

IV.4 Mécanistique d'adsorption du couple BM/PAP

Les conclusions tirées de l'étude cinétique ont révélé que l'adsorption du bleu de méthylène sur les arêtes de poisson suit un processus complexe mettant à contribution, diffusion externe et diffusion interne. Les résultats obtenus lors des investigations entreprises tout le long de ce chapitre révèlent un processus d'adsorption physique, opérant via des interactions de Van der Waals. De plus, on soupçonne de fortes interactions électrostatiques entre le BM^{\oplus} et les groupements fonctionnels à la surface de la PAP, comme les hydroxyles, les carbonyles, les phosphates et les carbonates.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de traitement des effluents industriels contenant un colorant organique cationique, le bleu de méthylène sur un biosorbant (arêtes de poissons). L'objectif principal de ce travail consiste en l'acquisition d'une meilleure connaissance des phénomènes fondamentaux aux interfaces solide/liquide mis en jeu.

Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur la caractérisation physico-chimique de la poudre d'arêtes de poisson, il en ressort principalement :

- Le point de charge zéro a été déterminé pour caractériser l'interface solide-solution ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 7,07$) ;
- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) a révélé que les groupes fonctionnels chimiques tels que les groupes amine, hydroxyles, carbonyles, phosphates et carbonates ont été identifiés en tant que sites d'adsorption potentiels, responsables de la fixation de BM sur la PAP. En outre, les analyses par DRX et MEB/EDX ont révélé une structure amorphe et poreuse.

La poudre d'arêtes de poisson a montré les meilleures propriétés absorbantes par rapport au colorant bleu de méthylène dans les conditions suivantes : $m_{\text{PAP}} = 0,1\text{g}$, $t_{\text{eq}} = 130\text{ min}$, $\text{vit} = 300\text{ tr.min}^{-1}$ et $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$. Les paramètres thermodynamiques révèlent un processus spontané, endothermique et en faveur d'une adsorption physique pour le couple BM/PAP.

L'étude des isothermes d'adsorption à deux et à trois paramètres via les modèles en RL, RNL et en nous basant sur la statistique du khi carré (χ^2) était en faveur de la RL. L'ordre d'ajustement des données expérimentales a donné la séquence suivante : LAGMUIR, TEMKIN, TOTH \leftrightarrow R-P, SIPS et FREUNDLICH. Ainsi, Langmuir fournit la meilleure représentation des équilibres d'adsorption du BM sur la PAP étudié et la capacité maximale d'adsorption est : $42,55\text{ mg.g}^{-1}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, cette valeur est supérieure à celles citées dans la littérature pour des matériaux analogues ou comparables dans le cas d'adsorbants différents.

L'approche cinétique, appliquant une méthode similaire à celle des isothermes d'adsorption, a montré que le modèle PSO est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du BM par la poudre d'arêtes de poisson. Les modèles de diffusion (intra-particulaire et externe) ont également indiqué que le processus d'adsorption implique à la fois des mécanismes de diffusion interne et externe, révélant ainsi une complexité significative du mécanisme d'adsorption.

Conclusion Générale

Tout au long de cette étude, une approche progressive intégrant l'aspect énergétique, les isothermes d'adsorption, la cinétique ainsi que des analyses physico-chimiques indique que la physisorption repose principalement sur des interactions de type Van der Waals et des interactions électrostatiques.

À la lumière des résultats obtenus, il est possible de conclure que la poudre d'arêtes de poisson représente un biomatériau économiquement avantageux avec des capacités d'adsorption intéressantes. Elle pourrait ainsi constituer une alternative viable aux supports commerciaux existants, et jouer un rôle dans le traitement des effluents textiles.

Références Bibliographiques

1. Lecomte, P., *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines* 1998: Tec & Doc Lavoisier.
2. Talbi., K.S.F., *Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier*. mémoire de Master, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGIA, 2019.
3. Zollinger, H., *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH, New York, 1987. **30**: p. 92-102.
4. Ali, H., *Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review*. Water, Air, & Soil Pollution, 2010. **213**: p. 251-273.
5. REZAIGUIA, W., *Elimination du bleu de méthylène des eaux par adsorption sur du kaolin naturel et traité*. mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
6. Ben Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue Des Sciences De L'Eau, 2011. **24**.
7. MEGOUMANE, E.F., *Elimination du bleu de methylene par le noyau d'abricot active*. mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2016.
8. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
9. Ben Mansour, H. and L. Tlemcani, *Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ?* Phytothérapie, 2009. **7**: p. 202-210.
10. Grah, P., et al., *Modeling of the adsorbent properties of activated carbons resulting from two varieties of Acacia (auriculiformis and mangium)*. International Journal of Innovation and Scientific Research, 2015. **13**: p. 2351-8014.
11. Pelekani, C. and V.L. Snoeyink, *Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution*. Carbon, 2000. **38**(10): p. 1423-1436.
12. Ghizlène, F., *Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents* 2017.
13. Manahan, S.E., *Environmental chemistry* 2022: CRC press.
14. Willmott, N., J. Guthrie, and G. Nelson, *The biotechnology approach to color removal from textile effluent*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 2008. **114**: p. 38-41.
15. *Chloration de l'eau, votre santé et vous*. Santé Canada, 1999.
16. Hao, O., H. Kim, and P.-C. Chiang, *Decolorization of Wastewater*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999. **30**: p. 449-505.
17. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
18. Mebarki, B.G., R., *Etude Des Transferts De Chaleur Et De Masse Dans Une Machine Frigorifique À Adsorption Solaire*. Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2017.
19. Sreeremya, S., *Adsorption-Review*. International Journal of Advance Research and Development (IJARnD), 2017. **2**(2).
20. Djilali.Y, *synthèse de nouveaux matériaux cellulosiques-application au traitement d'effluts de l'industrie textile*. Mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2009.

Références Bibliographiques

21. NABILA, B., *DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX ADSORBANTS POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE*. Thèse de Doctorat, UNIVERSITE MOULOU MAMMERTIZI-OUZOU 2019.
22. Desjardins, R., *Le traitement des eaux* 1997: Presses internationales Polytechnique.
23. Giles, C.H., et al., 786. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960(0): p. 3973-3993.
24. SEDIRA, N., *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*. University of Souk Ahras, 2013.
25. Zhu, S., N. Yang, and D. Zhang, *Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **113**(2): p. 784-789.
26. Doğan, M. and M. Alkan, *Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite*. Journal of colloid and interface science, 2003. **267**: p. 32-41.
27. Lima, É., et al., *Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment*, 2021. p. 41-88.
28. Zhou, X., R. Maimaitiniyazi, and Y. Wang, *Some consideration triggered by misquotation of Temkin model and the derivation of its correct form*. Arabian Journal of Chemistry, 2022. **15**(11): p. 104267.
29. Sips, R., *On the structure of a catalyst surface*. The journal of chemical physics, 1948. **16**(5): p. 490-495.
30. Nethaji, S., A. Sivasamy, and A.B. Mandal, *Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013. **10**(2): p. 231-242.
31. Ncibi, M., B. Mahjoub, and M. Seffen, *Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica (L.) delile*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2008. **21**(4): p. 441-449.
32. Lima, É.C., et al., *CHAPTER 3 - Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment*, in *Green Technologies for the Defluoridation of Water*, M. Hadi Dehghani, R. Karri, and E. Lima, Editors. 2021, Elsevier. p. 41-88.
33. Oliveira, W.E., et al., *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(3): p. 1073-1081.
34. Azizian, S., *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journal of colloid and interface science, 2004. **276**(1): p. 47-52.
35. Mall, I.D., et al., *Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses*. Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 492-501.
36. M.KADJA, A.Z., Z.NEMOUCHI, R.BESSAIH, S.BENISSAAD, K. TALBI *ÉTUDE DE L'ELIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX* Université des Frères Mentouri Constantine 2016.
37. Belaid, K. and S. Kacha, *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011. **24**(2): p. 131-144.

38. OULDMOUMNA, A., *ETUDE DE LA BISORPTION DE CERTAINS COLORANTS BASIQUES*. Universite Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2013.
39. Bailey, S.E., et al., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
40. Kumar, U. and M. Bandyopadhyay, *Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk*. Bioresource Technology, 2006. **97**(1): p. 104-109.
41. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 2-10.
42. Szpak, P., *Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis*. Journal of Archaeological Science, 2011. **38**(12): p. 3358-3372.
43. Cahyanto, A., et al. *Fabrication of hydroxyapatite from fish bones waste using reflux method*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. IOP Publishing.
44. Lairah, V., A. Wuntu, and H. Aritonang, *Synthesis of Ag₃PO₄/HAp from Red Snapper Bone (Lutjanus spp.) For Photodegradation of Methylene Blue*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021. **1115**: p. 012082.
45. Andriyan, M.W., et al., *Effectiveness Study of Using HAp Milkfish Bone to Synthesize Ag₃PO₄ with Ion-Exchange Method for Methylene Blue Degradation*. Key Engineering Materials, 2022. **920**: p. 14-21.
46. Tan, Y.H., et al., *Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones*. Renewable Energy, 2019. **139**: p. 696-706.
47. Chinglenthoba, C., A. Das, and S. Vandana, *Enhanced biodiesel production from waste cooking palm oil, with NaOH-loaded Calcined fish bones as the catalyst*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**(13): p. 15925-15930.
48. Wang, W., et al., *Facile Synthesis of NaOH-modified Fishbone Charcoal (FBC) with Remarkable Adsorption towards Methylene Blue*. Procedia Engineering, 2018. **211**: p. 495-505.
49. Wang, Y., et al., *Microporous carbon material from fish waste for removal of methylene blue from wastewater*. Water Science and Technology, 2020. **81**(6): p. 1180-1190.
50. Lim, H.K., et al., *Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones*. APCBEE Procedia, 2012. **1**: p. 96-102.
51. Retamar, B., et al., *Adsorption of methylene blue using fish scales as biosorbent*. Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas, 2022. **23**: p. 29-39.
52. Jaafar, A., et al., *Fish scale of Sardina pilchardus as a biosorbent for the removal of Ponceau S dye from water: Experimental, designing and Monte Carlo investigations*. Inorganic Chemistry Communications, 2022. **137**: p. 109196.
53. Al-Kazragi, M. and D. Al-Heetimi, *Pretreated Fishbone as Low Cost-Adsorbent for Cationic Dye Adsorption from Aqueous Solutions: Equilibrium, Optimization, Kinetic and Thermodynamic Study*. Journal of Physics: Conference Series, 2021. **1879**: p. 022073.
54. Ebrahimi, A., H. Bahrami, and E. Pajootan, *Fish Bone as a Low-Cost Adsorbent for Dye Removal from Wastewater: Response Surface Methodology and Classical Method*. Environmental Modeling & Assessment, 2013. **18**.

55. Herawati, R., M. Faisal, and M. A. Taleb, *Utilization of Hydroxyapatite from Tuna Fish Bone Waste as Adsorbent for Cadmium from Aqueous Solutions*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. **845**: p. 012025.
56. Huang, F., et al., *Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma*. Chemical Engineering Journal, 2010. **162**(1): p. 250-256.
57. Čerović, L., et al., *Point of zero charge of different carbides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **297**: p. 1-6.
58. GHERBI, N., *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. these du doctorat, Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2008.
59. KHELIFI, O., *Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration*. Thèses de Doctorat, Université de Guelma, 1-Jul-2018.
60. Parvin, S., et al., *Removal of Congo Red by Silver Carp (Hypophthalmichthys molitrix) Fish Bone Powder: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Study*. Journal of Chemistry, 2021. **2021**(1): p. 9535644.
61. Kizilkaya, B., A. Tekinay, and Y. Dilgin, *Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones*. Desalination, 2010. **264**: p. 37-47.
62. Rashed, M., A. Gad, and N. Fathy, *Efficiency of chemically activated raw and calcined waste fish bone for Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from polluted water*2023.
63. Nurhadi, M., et al., *Kinetic of Adsorption Process of Sulfonated Carbon-derived from Eichhornia crassipes in the Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2019. **14**: p. 17-27.
64. Oukil, S., *Matériaux Mésoporeux À Base De Ni/co "application À La Réaction D'élimination Du Bleu De Méthylène"*. Université Des Sciences Et De La Technologie Houari-boumédièn - Alger, 2020.
65. Oliveira, L.S., et al., *Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **155**(3): p. 507-512.
66. Franca, A., L. Oliveira, and M. Ferreira, *Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds*. Desalination, 2009. **249**: p. 267-272.
67. BELAID Khadidja, L.I., *Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant à base de fruit « Ceratonia siliqua L. »*. Université Saad Dahleb Blida, Algerie, 2023.
68. Doğan, M., et al., *Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**: p. 89-101.
69. Salhi, A., *Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane b agasse: kinetic and thermodynamic study) A. Aarfane , S. Tahiri , A. Salhi , G. El Kadiri Boutchich , M. Siniti , M. Bensitel , B. Sabour , M. El Krati*2015.
70. Kerzabi, Y., A. Benomara, and S. Merghache, *Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (Ceratonia siliqua L.)*. 2023.

Références Bibliographiques

71. Ghanizadeh, G. and G. Asgari, *Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2011. **102**: p. 127-142.
72. Bulut, Y. and H. Aydın, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*. Desalination, 2006. **194**(1): p. 259-267.
73. Kizilkaya, B. and A. Tekinay, *Utilization of biogenic apatite (Fish bones) to remove cationic dye (methylene blue) from aqueous environment*. Indian Journal of Geo-Marine Sciences, 2015. **44**: p. 37-41.
74. Cengiz, S. and L. Cavas, *Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: Caulerpa racemosa var. cylindracea*. Bioresource Technology, 2008. **99**(7): p. 2357-2363.
75. Nurhadi, M., et al., *The Removal of Methylene Blue and Congo Red Dyes from Aqueous Solution by Using Sulfonated Carbon Derived Fishbone*. Journal of Physics: Conference Series, 2021. **1842**: p. 012047.
76. Khelifi, O., et al., *etude de l'adsorption du methylene (BM) a partir des solutions aqueuses sur un biosorant prepare a partir des noyaux de datte algerinene study of methylene blue (MB) adsorption from aqueous solutions on biosorbent prepared from algerian datte stones..* Larhyss Journal, 2017. **28**: p. 135-148.
77. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D.-J. Lee, *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **92**(3): p. 263-274.
78. Tsai, W., et al., *Characterization and Adsorption Properties of Eggshells and Eggshell Membrane*. Bioresource Technology, 2006. **97**: p. 488-93.
79. Sharma, Y.C. and S. Upadhyay, *Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir*. Energy & Fuels, 2009. **23**.
80. Ho, Y.S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
81. Kumar, V., V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, *Modeling the Mechanism Involved during the Sorption of Methylene Blue onto Fly Ash*. Journal of colloid and interface science, 2005. **284**: p. 14-21.
82. Hameed, B., I.A.W. Tan, and A.L. Ahmad, *Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**: p. 235-244.
83. Sharma, P. and M. Das, *Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solution Using Graphene Oxide Nanosheets: Investigation of Adsorption Parameters*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. **58**: p. 151-158.