

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Réalisé par

**M<sup>me</sup> KHALFI Imen, Epouse : YAKOUBI**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie de l'Environnement**

**Elaboration d'un adsorbant à partir d'un matériau  
lignocellulosique pour l'élimination des  
polluants en solution aqueuse**

Déposé : le 30 / 06 / 2022

Devant le jury :

M <sup>me</sup> EL HANAFI	Nawel	MCB	UAMO	Examinatrice
M <sup>me</sup> HAMIDOUCHE	Sabiha	MCB	IT, UAMO	Examinatrice
M <sup>me</sup> SIFOUN	Naima	MCB	IT, UAMO	Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022

## **Remerciements**

*Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la force d'achever ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Génie des Procédés au niveau de l'Institut de Technologie de l'université de Bouira, sous l'encadrement de Madame SIFOUN Naima, Maitre de conférences classe B à l'Université de Bouira que je tiens à remercier très vivement de m'avoir encadrée, aidée et apportée son soutien à accomplir ce projet de fin d'étude tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir-faire, de son expérience et précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu terminer ce travail. Ses connaissances prodiguées constamment ont été extrêmement constructives tout le long de mon travail.*

*J'exprime mes respectueux remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Un grand merci à Mme DAIRI Nassima, Maitre assistante classe A à l'université de Bouira pour ces conseils et encouragement.*

*Je remercie chaleureusement tout le personnel administratif, techniciens-ingénieurs de l'institut de technologie Madame Rachida, Fatima et particulièrement Madame Houria pour son aide, sa disponibilité, sa gentillesse, et son soutien moral.*

*Je remercie infiniment mon marie, YAKOUBI Mohamed Amine qui m'a encouragé et aidé à arriver à ce stade de mes études.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à toute ma famille pour son aide inestimable, en particulier ma maman, pour son amour et ses prières formulées chaque jour pour moi, mon père pour son amour et ses précieux conseils.*

*En fin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail*

*A la plus belle chose qui m'est arrivée dans ma vie, ma fille **Miral** que j'aime beaucoup.*

*A mon mari, mon pilier.*

*A ma très chère mère et mon très cher père.*

*A mes frères, ma belle-sœur.*

*A mes amies BOUGASMI Louiza, MATARI Hadjer, BOUGERA Sabrina et tous les étudiants de ma promotion, 2<sup>ème</sup> année master, (Génie de l'environnement), 2022.*

## ***Résumé***

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel, les tiges de sorgho (TSN) et le déchet d'adsorbant naturel lignocellulosique qui a été utilisé dans une étude d'adsorption de bleu de méthylène (DE<sub>BM</sub>). Ces deux matériaux lignocellulosiques expérimentés, pour la synthèse de nos adsorbants ont été testés pour l'élimination d'un colorant cationique Bleu de Méthylène (BM) contenu dans une solution aqueuse par adsorption en mode batch.

La modification physique a été effectuée par un réacteur hydrothermal fermé sur les deux matériaux lignocellulosiques pour but d'améliorer la capacité d'adsorption et faire la régénération.

Les adsorbants testés (AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>), ont fait l'objet de différentes caractérisations telles que : Spectroscopie infrarouge (IRTF), pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>). L'effet de différents paramètres d'adsorption comme : la masse d'adsorbant, le pH de solution, la température, la concentration initial a été étudié, ainsi l'étude de cinétique d'adsorption et des isothermes ont été faite.

Les données cinétiques ont été modélisés par les équations de pseudo-première ordre et pseudo-deuxième ordre, et révélaient que l'adsorption du BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> suit le modèle de pseudo deuxième ordre pour toutes les concentrations initiales en colorant.

Les isothermes d'adsorption du BM sur les deux adsorbants ont été analysées par les modèles de Langmuir, Freundlich et de Temkin. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Freundlich ( $R^2 = 0,99$ ) et la quantité maximale d'adsorption ( $q_m$ ) est 46,083 et 43,859 mg/g respectivement pour AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> d'après le modèle de Langmuir.

**Mots clés :** Adsorption, matériau lignocellulosique, réacteur hydrothermal, colorant, cinétique, isotherme.

## ***Abstract***

The objective of this study is the valorization of a natural residue, the sorghum stalks (NSS) and the waste of natural lignocellulosic adsorbent, which was used in a study of adsorption of methylene blue ( $EW_{MB}$ ). These two lignocellulosic materials tested for the synthesis of our adsorbents were tested for the elimination of a cationic dye Methylene Blue (MB) contained in an aqueous solution by adsorption in batch mode.

A closed hydrothermal reactor on the two lignocellulosic materials for the purpose of improving the adsorption capacity and making regeneration carried out the physical modification.

The adsorbents tested ( $AH_{NSS}$  and  $AH_{EWMB}$ ) were the subject of different characterizations such as: Infrared spectroscopy (IRTF), pH of point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ). The effect of different adsorption parameters such as : the mass of adsorbent, the pH of the solution, the temperature, the initial concentration have been studied, thus the study of adsorption kinetics and isotherms have been made.

The kinetic data were modeled by the pseudo-first order and pseudo-second order equations, and revealed that the adsorption of MB by  $AH_{NSS}$  and  $AH_{EWMB}$  follows the pseudo-second order model for all initial dye concentrations.

Langmuir, Freundlich and Temkin models analyzed the MB adsorption isotherms on the two adsorbents. It was found that the adsorption process could be described by Freundlich isotherm ( $R^2 = 0.99$ ) and the maximum amount of adsorption ( $q_m$ ) is 46.083 and 43.859 mg/g respectively for  $AH_{NSS}$  and  $AH_{EWMB}$  of after Langmuir's model.

**Keywords :** Adsorption, lignocellulosic material, hydrothermal reactor, dye, kinetics, isotherm.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تثمين البقايا الطبيعية للجنوسليلوزية وهي سيقان الذرة الرفيعة وبقايا مواد ماصة طبيعية التي استخدمت في دراسة امتزاز الميثيلين الأزرق، حيث تم اختبارهما لصنع الممتزازات الخاصة بنا للتخلص من الصبغة الاصطناعية الميثيلين الأزرق الموجودة في محلول مائي عن طريق الامتزاز في وضع مغلق.

تم إجراء التعديل الفيزيائي بواسطة مفاعل حراري مائي مغلق على البقايا اللجنوسليلوزية بغرض تحسين قدرة الامتصاص وإجراء التجديد.

الممتزازات تم اختبارها عن طريق : التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ودرجة الحموضة لنقطة الشحنة الصفرية. تمت دراسة تأثير معاملات الامتزاز المختلفة مثل : كتلة المادة الماصة، ودرجة الحموضة للمحلول، ودرجة الحرارة، والتركيز الأولي، وبالتالي تم دراسة حركية الامتزاز وايزوثرم.

تم نمذجة البيانات الحركية بواسطة نموذج شبه مرتبة الأولى وكذا نموذج شبه مرتبة الثانية، بإضافة الى نموذج الانتشار داخل الجزيئات وذلك لوصف حركية الامتزاز لجميع تركيزات الصبغة الأولية.

تم تحليل ايزوثرم الامتزاز على الممتزازات بواسطة نماذج لانغموير، فروندليتش وتيمكين. أظهرت نتائج أن عملية الامتزاز يمكن وصفها بواسطة فروندليتش وأن الحد الأقصى لمقدار الامتزاز هو 46.083 مجم/جم للممتز المصنوعة من سيقان الذرة الرفيعة و43.859 مجم/جم للممتز المصنوعة من بقايا مواد ماصة طبيعية بنموذج لانغموير

**الكلمات المفتاحية :** الامتزاز، مادة اللجنوسليلوز، المفاعل الحراري المائي، الصبغة، الخواص الحركية، ايزوثرم.

# *Sommaire*

Résumé	
Abstract	
Résumé en arabe	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

## **Chapitre I**

### ***Généralités sur l'adsorption***

I.1. Introduction.....	4
I.2. Phénomène d'adsorption.....	4
I.2.1. Mécanisme d'adsorption .....	5
I.2.2. Cinétique d'adsorption .....	6
I.2.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) .....	6
I.2.2.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre .....	7
I.2.2.3. Modèle de la diffusion intraparticule .....	7
I.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	8
I.2.3.1. Paramètres physico-chimiques du milieu.....	8
I.2.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	9
I.2.3.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	10
I.2.4. Isothermes d'adsorption .....	10
I.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	10
I.2.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption .....	12
I.3. Matériaux adsorbants .....	15
I.4. Conclusion .....	15

## **Chapitre II**

### ***Les adsorbants naturels lignocellulosiques***

II.1. Introduction .....	16
II.2. Adsorbants naturels .....	16
II.3. Biomasse lignocellulosique .....	17
II.3.1. Composition chimique de biomasse lignocellulosiques .....	17
II.3.1.1. Cellulose .....	17
II.3.1.2. L'hémicellulose.....	18
II.3.1.3. La lignine .....	19
II.3.2. Application d'adsorbant à base de matériau lignocellulosique dans le traitement des eaux.....	19
II.3.2.1. Adsorption des ions métalliques .....	20
II.3.2.2. Elimination des colorants.....	21
II.4. Conclusion .....	22

## **Chapitre III**

### ***Réacteur hydrothermal***

III.1. Introduction .....	23
III.2. Réacteur hydrothermal .....	23
III.3. Mécanisme de procédés hydrothermal .....	24
III.4. Travaux antérieurs .....	25
III.5. Conclusion.....	27

## **Chapitre IV**

### ***Matériel et méthodes***

IV.1. Introduction .....	29
IV.2. Préparation des adsorbants .....	29
IV.2.1. Matériaux utilisés .....	29
IV.2.2. Traitement thermique dans un réacteur hydrothermal .....	30

IV.2.3. Lavage .....	32
IV.2.4. Séchage.....	32
IV.3. Caractérisation des adsorbants .....	32
IV.3.1. pH de point de charge nulle (pH <sub>PZC</sub> ) .....	33
IV.3.2. Caractérisation par spectrophotomètre IRTF .....	33
IV.4. Colorant étudié.....	34
IV.4.1. Préparation des solutions de BM.....	34
IV.4.2. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible .....	35
IV.5. Optimisation des paramètres d'adsorption.....	36
IV.5.1. Effet de masse d'adsorbants .....	36
IV.5.2. Effet de pH .....	36
IV.5.3. Effet de température .....	37
IV.5.4. Etude de la cinétique d'adsorption .....	37
IV.5.4.1. Evaluation de la capacité d'adsorption de BM et le pourcentage d'élimination .	37
IV.5.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	38
IV.5.5. Etude des isothermes d'adsorption de BM par AH <sub>TSN</sub> et AH <sub>DEBM</sub> .....	39
IV.6. Traitement des résultats .....	39

## **Chapitre V**

### ***Résultats et discussion***

V.1. Introduction .....	40
V.2. Caractérisation des adsorbants .....	40
V.2.1. Point de charge nulle des adsorbants .....	40
V.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	41
V.3. Optimisation des paramètres d'adsorption .....	43
V.3.1. Effet de masse.....	43
V.3.2. Effet de pH.....	44
V.3.3. Effet de température .....	46

V.3.4. Etude de la cinétique d'adsorption .....	47
V.3.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène .....	49
V.3.5. Etude des isothermes d'adsorption .....	54
V.3.5.1. Modèle de Langmuir.....	54
V.3.5.2. Modèle de Freundlich .....	55
V.3.5.3. Isotherme de Temkin .....	56
Conclusion générale .....	58
Références bibliographiques	
Annexe	

## **Chapitre I**

<b>Figure I.1</b> : Différence entre la physisorption et la chimisorption .....	5
<b>Figure I.2</b> : Mécanisme d'adsorption .....	6
<b>Figure I.3</b> : Les classes isothermes d'adsorption en phase liquide .....	12

## **Chapitre II**

<b>Figure II.1</b> : Structure moléculaire de la cellulose .....	18
<b>Figure II.2</b> : Structure chimique d'hémicellulose .....	18
<b>Figure II.3</b> : Structure chimique de la lignine .....	19

## **Chapitre III**

<b>Figure III.1</b> : Représentation schématique de trois configurations de réacteurs pour traitement hydrothermique en phase aqueuse : <b>(a)</b> co-courant, <b>(b)</b> contre-courant et <b>(c)</b> écoulement continu .....	23
<b>Figure III.2</b> : Mécanisme proposé de formation de carbone du bois .....	25

## **Chapitre IV**

<b>Figure IV.1</b> : Séchage des fibres de tiges de sorgho à 105 °C .....	29
<b>Figure IV.2</b> : Tiges de Sorgho (à gauche) et ces fibres correspondantes .....	30
<b>Figure IV.3</b> : Adsorbant épuisé de bleu de méthylène .....	30
<b>Figure IV.4</b> : Réacteur hydrothermal utilisé .....	31
<b>Figure IV.5</b> : Adsorbants élaborés : <b>(a)</b> AH <sub>DEBM</sub> et <b>(b)</b> AH <sub>TSN</sub> .....	32
<b>Figure IV.6</b> : Spectrophotomètre IRTF .....	33
<b>Figure IV.7</b> : Spectrophotomètre UV-visible utilisé .....	35
<b>Figure IV.8</b> : Courbe d'étalonnage de BM .....	36

## **Chapitre V**

<b>Figure V.1</b> : pH de point de charge nulle des adsorbants <b>(a)</b> AH <sub>TSN</sub> et <b>(b)</b> AH <sub>DEBM</sub> .....	40
<b>Figure V.2</b> : Spectre IRTF des deux adsorbants élaboré et les fibres des tiges de sorgho à l'état naturel .....	41

**Figure V.3** : Effet de la masse des adsorbants sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM : **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$ ..... 44

**Figure V.4** : Effet du pH initial sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM : **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$ ..... 45

**Figure V.5** : Effet de la température du milieu sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM : **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$ ..... 47

**Figure V.6** : Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur **(a)** le taux d'élimination et **(b)** la capacité d'adsorption de BM par  $AH_{TSN}$  ..... 48

**Figure V.7** : Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur **(a)** le taux d'élimination et **(b)** la capacité d'adsorption de BM par  $AH_{DEBM}$  ..... 48

**Figure V.8** : Modèle du pseudo-première ordre pour l'adsorption de BM sur **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$  ..... 50

**Figure V.9** : Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM sur **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$ ..... 51

**Figure V.10** : Application du modèle diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur **(a)**  $AH_{TSN}$  et **(b)**  $AH_{DEBM}$  ..... 53

**Figure V.11** : Application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C, **(a)**  $AH_{TSN}$  **(b)**  $AH_{DEBM}$  ..... 55

**Figure V.12** : Application d'isotherme d'adsorption de Freundlich à 25 °C, **(a)**  $AH_{TSN}$  **(b)**  $AH_{DEBM}$  ..... 55

**Figure V.13** : Application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 25 °C, **(a)**  $AH_{TSN}$  **(b)**  $AH_{DEBM}$  ..... 56

### **Chapitre IV**

<b>Tableau IV.1</b> : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène .....	34
<b>Tableau IV.2</b> : Principaux modèles d'isothermes .....	39

### **Chapitre V**

<b>Tableau V.1</b> : Valeurs des $pH_{PZC}$ des adsorbants élaborés .....	40
<b>Tableau V.2</b> : Principales bandes d'absorption IR du TSN, $AH_{TSN}$ , $AH_{DEBM}$ et leurs groupements attribués .....	42
<b>Tableau V.3</b> : Paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre .....	50
<b>Tableau V.4</b> : Paramètres du modèle de pseudo-deuxième ordre.....	52
<b>Tableau V.5</b> : Constantes de modèle diffusion intraparticule .....	54
<b>Tableau V.6</b> : Paramètres isothermes obtenus pour l'adsorption de BM sur $AH_{TSN}$ et $AH_{DEBM}$ .....	57

**AH<sub>DEBM</sub>** : Adsorbant après réaction Hydrothermale issu de DE<sub>BM</sub> ;

**AH<sub>TSN</sub>** : Adsorbant après réaction Hydrothermale issu de TSN ;

**BM** : Bleu de méthylène ;

**DE<sub>BM</sub>** : Déchet lignocellulosique Epuisé par le bleu de méthylène BM ;

**TSN** : Tiges de Sorgho Naturelles.

# *Introduction*

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations...) [1].

Cette pollution est due au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradable (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, insecticides...) par différentes industries : chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques...etc. L'impact de ces effluents d'origine industrielles sur la faune et la flore est très néfaste [1].

Le développement de nouvelles technologies plus vertes et plus propres pour le traitement de l'eau est devenu l'un des plus grands défis dans ce domaine pour la génération à venir [2]. L'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé. Ainsi, la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère utile [3].

L'utilisation des adsorbants à base des matériaux lignocellulosiques tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et la possibilité de les produire à partir de sources renouvelables. Dans ce nouvel axe de recherche, la biomasse a été largement utilisée à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques [4].

Les applications principales des biomasses sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires etc. Différentes études ont montré la production et la caractérisation des adsorbants provenant d'une vaste sorte des matériaux de différentes origines végétales [5,6].

Les adsorbants à partir des déchets agricoles d'origine végétale sont très intéressantes du point de vue économique, car nous profitons de la transformation simple, d'une application directe de ces matériaux de départ en plus que l'accent ont été mis, ces dernières décennies, sur la réduction de l'effet des déchets sur la nature et l'environnement et sur leur valorisation. La valorisation et la gestion des déchets agricoles doivent conduire à éviter le gaspillage des matières premières, de l'énergie et de limiter la pollution. Il est de l'intérêt de chacun, que soient réduits le plus possible le volume, le poids des déchets agricoles ainsi que leur impact sur l'environnement [7].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux lignocellulosiques issus de déchet agricole, qui est les tiges de sorgho, et de réutiliser comme adsorbant épuisé avec bleu de méthylène. Ce travail consiste donc à élaborer deux adsorbants à base des matériaux lignocellulosiques par une modification physiquement à l'aide d'un réacteur hydrothermal. Les adsorbants élaborés ont été testés pour l'élimination de colorant cationique 'bleu de méthylène' dans une solution aqueuse.

A cet effet, l'élaboration de ce mémoire est composée de cinq chapitres :

- Une partie théorique constituée de deux chapitres :
  - Le premier chapitre qui est consacré le phénomène d'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption et ensuite en a parlé sur des adsorbants d'origine agricole.
  - Le deuxième chapitre, présente les matériaux lignocellulosiques, ses compositions chimiques. Puis, nous allons citer les différents travaux de recherche qui ont étudié la valorisation de ces déchets comme adsorbant.
  - Le troisième chapitre donne un aperçu sur réacteur hydrothermal, de son importance, et mentionne certaines des œuvres qu'ils ont utilisées.
- Une partie expérimentale, est divisée en deux chapitres :
  - Le quatrième chapitre englobe les différents matériels et méthodes utilisées pour la préparation de nos adsorbants et leur caractérisation. En plus, l'étude de l'influence de quelques paramètres (le masse d'adsorbant, pH de la solution, concentration initiale

de l'adsorbat, température), la cinétique et les isothermes d'adsorption de colorant étudié ont été expliquées.

- Le cinquième chapitre et le dernier chapitre de ce manuscrit regroupe les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.
- Et enfin une conclusion générale sera présentée pour récapituler les différents résultats obtenus avec quelques perspectives.

# **Chapitre I**

## ***Généralités sur l'adsorption***

## I.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption et ensuite, nous avons parlé sur les adsorbants naturels en s'appuyant principalement sur ceux à base de matériaux lignocellulosiques.

## I.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide (*adsorbat*) par attraction sur un solide poreux (*adsorbant*). C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface spécifique de l'adsorbant. Le processus inverse de l'adsorption est appelé *la désorption* [8].

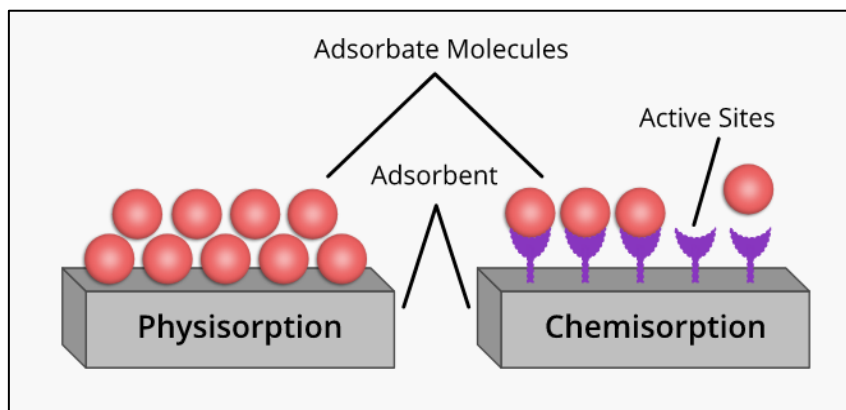
Il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature (figure I.1) [9]:

- **Adsorption physique (Physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de **Van Der Walls** ne détruisent pas l'individualité des molécules et correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kJ par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [9].

- **Adsorption chimique (Chimisorption)**

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mis en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée [10].



**Figure I.1** : Différence entre la physisorption et la chimisorption [11]

### I.2.1. Mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière d'une phase liquide vers la phase solide, en excluant le transport du soluté au sein de la solution dans un système agité, comprennent cinétiquement trois étapes importantes (figure I.2) [12] :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore *diffusion externe* ou transfert de masse externe, elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule ;
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite *diffusion intra-particulaire* ou transfert de masse interne dans les pores. Cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores ;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite *réaction de surface* ou *diffusion de surface*. Elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du

solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante. Cette étape était également une étape rapide [13].

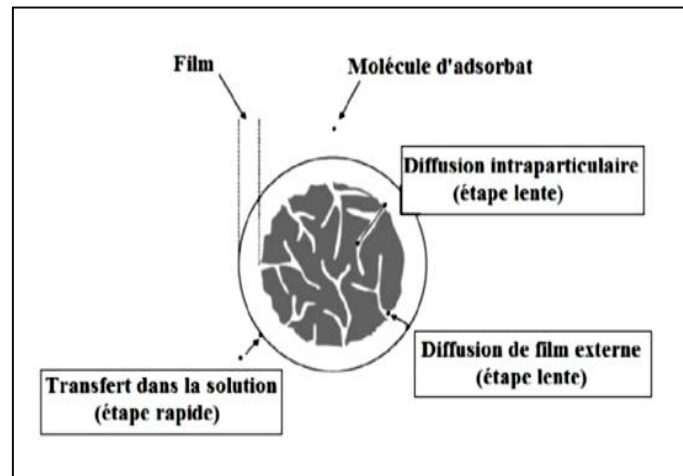


Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption [12]

## I.2.2. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [14]. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont :

- Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) ;
- Modèle du pseudo-deuxième ordre ;
- Modèle de la diffusion intraparticulaire.

### I.2.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant ' $t$ ' est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ' $q_e$ ' et la quantité adsorbée à cet instant ' $q_t$ ' et que l'adsorption est réversible [15,16].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren. La loi de vitesse s'écrit [16] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.1)$$

Où :

- $q_e$  : quantité de substrat adsorbé par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g) ;
- $q_t$  : quantité de substrat adsorbé par un gramme de solide à temps  $t$  (mg/g) ;
- $K_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions aux limites  $t = 0$  à  $t$  et de  $0$  à  $q_t$  donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (I.2)$$

### I.2.2.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'équation du pseudo-deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur les adsorbants [17].

Ce modèle du pseudo ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [18].

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

Où :

- $K_2$  : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (I.3) conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_t^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.4)$$

### I.2.2.3. Modèle de la diffusion intraparticule

Le modèle de la diffusion intraparticule est proposé par Weber et Morris [19]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci.

Elle s'équilibre localement le long de la paroi des pores, par adsorption [14]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{\frac{1}{2}} + X_i \quad (I.5)$$

Où :

- $K_{int}$  : constante de la diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ).
- $X_i$  : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

### I.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant [20]. Il s'agit des paramètres suivants :

#### I.2.3.1. Paramètres physico-chimiques du milieu

- **Température**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température [21]. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [22].

- **Agitation**

L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [23].

- **pH de solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait, qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et il est, donc, judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [24].

- **Temps de contact**

La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du processus, et elle devient ensuite plus lente, puisque le taux maximal de l'adsorption est généralement atteint après un court temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat [14].

- **Masse d'adsorbant**

L'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [25].

- **Concentration initiale de l'adsorbat**

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption. Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption est importante [22].

### **I.2.3.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant**

- ✓ **Polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides non polaires adsorbent les corps non polaires. L'affinité pour le substrat augmente avec le poids moléculaire de l'adsorbat [26].

Elle est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux) par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [27].

- ✓ **Surface spécifique**

Est une donnée essentielle pour la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [23]. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en généralement souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleurs rendement d'adsorption [26].

### ✓ Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [28].

#### I.2.3.3. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne peuvent pas être adsorbées de la même manière. La capacité de rétention des polluants est fonction de [28] :

- L'énergie de liaison des espèces adsorbées ;
- La structure et la taille de ses molécules : un poids moléculaire élevé réduit la diffusion et donc l'immobilisation de l'adsorbat ;
- La solubilité : plus la solubilité de la substance est faible, meilleure est l'adsorption.

#### I.2.4. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre, à une température donnée. Des informations importantes sur le mécanisme de recouvrement de surface ou de remplissage peuvent être tirées par l'analyse visuelle du tracé d'une isotherme d'adsorption [29,30].

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adapté aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Langmuir [29].

##### I.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, d'après la figure I.3, on distingue quatre classes principales [31] :

➤ *Classe L*

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [31].

➤ *Classe C*

Les courbes sont sous forme de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [32].

➤ *Classe H*

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nul du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [33].

➤ *Classe S*

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [33].

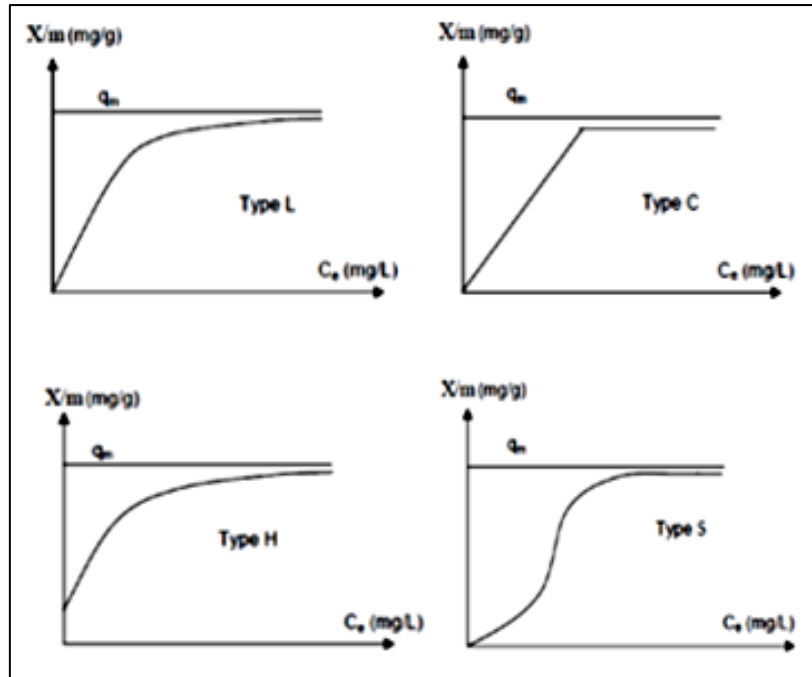


Figure I.3 : les classe isothermes d'adsorption en phase liquide [31]

#### I.2.4.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

##### ❖ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [34].

Ce modèle est décrit par l'expression suivante [35] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.6)$$

Où :

- $C_e$  : concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l) ;
- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

- $K_L$  : constante d'équilibre (l/mg) ;
- $q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La transformée linéaire de Langmuir utilisé est la suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I.7)$$

❖ **Modèle de Freundlich**

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme [35] :

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.8)$$

Où :

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
- $C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l) ;
- $K_f$  : constante de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{-(1/n)} / \text{g}$ ) ;
- $\frac{1}{n}$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

❖ **Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)**

La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une technique d'analyse largement utilisée pour mesurer les surfaces des structures poreuses. La méthode BET est nommée d'après le nom de famille des scientifiques qui ont développé la théorie BET en 1938 [36]. La théorie BET est basée sur la généralisation de la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche [37].

L'isotherme représentée selon le modèle de BET est fondé sur les hypothèses suivantes [38] :

- Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de Van der Waals ;
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante ;

- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc des sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante ;
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

### ❖ Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [39,40].

L'équation de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [39] :

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \ln(K_t \times C_e) \quad (I.9)$$

Où :

- $q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) ;
- $R$  : constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) ;
- $T$  : température absolue (K) ;
- $b_t$  : variation de l'énergie d'adsorption de Temkin (kJ/mol) ;
- $K_t$  : constante d'équilibre de Temkin (l/mg) ;
- $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

### **I.3. Matériaux adsorbants**

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importante (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont classés selon leur diamètre (d) [41] :

- Macropores (d > 50 nm) ;
- Mésopores (2 nm < d < 50 nm) ;
- Micropores (d < 2 nm).

Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants comme : charbon actif, zéolithes, les adsorbants minéraux, gels de silice, alumines activées, adsorbants à base de polymère, les argiles, les adsorbants naturels [41].

Dans notre travail, nous sommes intéressés par les adsorbants naturels d'origine agricole et de nature lignocellulosique (biomasse végétale). Ce type d'adsorbant avec ces applications ont fait l'objet du chapitre II.

### **I.4. Conclusion**

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles.

## **Chapitre II**

### ***Les adsorbants naturels lignocellulosiques***

## II.1. Introduction

Nous abordons dans cette partie du chapitre les adsorbants naturels et plus spécifiquement les matériaux lignocellulosiques. Nous allons détailler la composition chimique des déchets lignocellulosiques. Puis, nous allons citer les différents travaux de recherche, qui ont étudié la valorisation de ces déchets comme adsorbant.

## II.2. Adsorbants naturels

Les adsorbants naturels appelés aussi bioadsorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart des polysaccharides, de formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelée hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... Les adsorbants naturels sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires [42].

Plusieurs déchets d'origine végétale, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz ont été utilisés comme adsorbants pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [43,44]. Autres comme la poudre des écorces de soya [45], les tiges de banane [46], la sciure de bois [47], des écorces d'ail [48], marc de café [49], de papaye [50], des fibres marines [51] ont trouvés une application en adsorption des colorants. Pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier, déchet de thé, cendre d'enveloppe de riz [52-54].

Un autre type de biomasse est la biomasse à base de microorganismes vivants ou morts, des biopolymères ou encore des algues et des plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber [55].

### II.3. Biomasse lignocellulosique

La classification de la biomasse lignocellulosique, la plus communément utilisée, fait appel à trois groupes principaux qui sont basés sur des critères compositionnels et structuraux. Les trois groupes principaux sont le bois de conifères (ou résineux), le bois de feuillus et les tiges, des plantes herbacées (chaumes de céréale, bambou, roseau, canne à sucre) [56].

Dans cette dernière décennie, la valorisation de la biomasse végétale issue de végétaux d'origine agricole ou forestière est inscrite dans une démarche de développement durable. La recherche se focalise actuellement sur le développement de nouvelles technologies valorisant la biomasse lignocellulosique, la source de carbone renouvelable la plus abondante de la planète et son application dans plusieurs domaines [56].

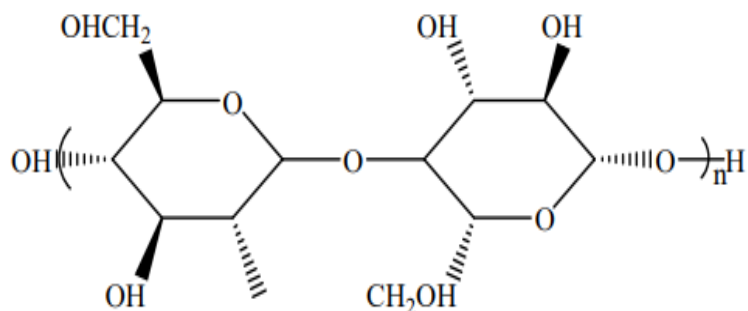
La biomasse lignocellulosique est un matériau principalement constitué de macromolécules oxygénées de nature glucidique et phénolique. Cette particularité chimique se retrouve essentiellement dans les parties structurantes des végétaux (racines, tiges, écorces) par opposition à leurs organes de réserve et de reproduction. Ainsi, les ressources disponibles et renouvelables de biomasse lignocellulosique identifiées sont, entre autres, le bois, les écorces, les pailles ou encore les bagasses. Les fibres de bois sont constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessible aux micro-organismes [56-58].

#### II.3.1. Composition chimique de biomasse lignocellulosiques

La biomasse lignocellulosique est une des principales ressources renouvelables présentes sur terre [59-61]. Elle est composée essentiellement de trois polymères, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

##### II.3.1.1. Cellulose

Est un un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14 000) et principal constituant du bois [62,63]. Elle possède une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose liés par liaisons  $\beta$  (1-4) glucosidiques [63].

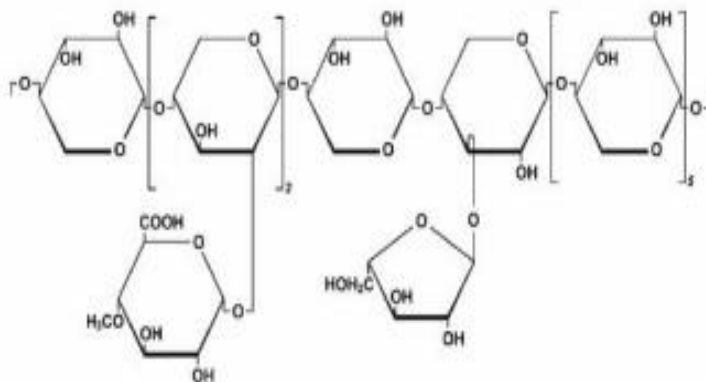


**Figure II.1 :** Structure moléculaire de la cellulose [64]

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyle qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ces groupements sont capables de former deux types de liaison hydrogène selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans le même brin de cellulose (liaisons intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [64]. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [65].

### II.3.1.2. L'hémicellulose

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéro-polysaccharides constituées de divers monosaccharides incluant principalement des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses. Les molécules d'hémicelluloses sont plus ou moins ramifiées et présentent un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose [64].



**Figure II.2 :** Structure chimique d'hémicellulose [64]

### II.3.1.3. La lignine

La lignine est le principal constituant du bois. Elle représente environ 20 à 30 % du carbone de la biomasse végétale. C'est le deuxième composé organique de la biosphère après la cellulose et donc, représente une ressource naturelle renouvelable et abondante. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [66].

Le mot lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de composition et de structure variables et complexes [66]. La lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des adsorbants naturels [62].

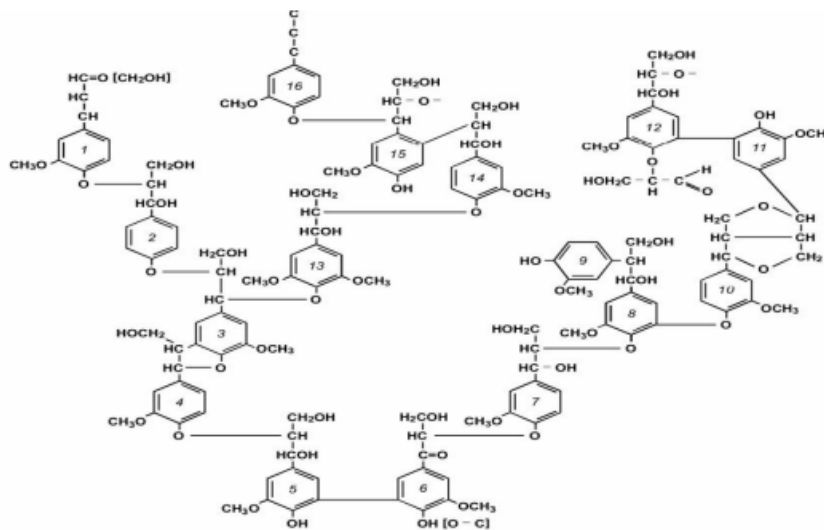


Figure II.3 : Structure chimique de la lignine [67]

### II.3.2. Application d'adsorbant à base de matériau lignocellulosique dans le traitement des eaux

On va citer les différents travaux de recherche, qui ont étudié la valorisation de déchets lignocellulosiques comme adsorbant à l'état naturel, après modification chimique ou physique ou comme précurseurs pour la synthèse de charbon actif.

### II.3.2.1. Adsorption des ions métalliques

Les résidus de transformation de matériau lignocellulosique, telles les écorces, les tiges et la sciure de bois ont été largement étudiés depuis quelques années pour leur propriété d'adsorption et d'enlèvement des métaux toxiques contenus dans les effluents contaminés [68].

FIST et al., (2000) [68] ont porté principalement sur l'utilisation du sapin rouge, du manga, du tilleul, de l'épinette, du pin, du cèdre, du teck, de l'akamatsu et du buna. Pour ce qui est des écorces de bois, ils ont étudié plusieurs espèces, notamment les écorces de pin, de chêne et d'épinette. Leur revue fait le point sur les performances de ses différents adsorbants naturels et activé par un traitement chimique (traitement acide ou basique, traitement à la formaldéhyde, phosphatation, carboxylation, sulfoéthylation, carboxyméthylation, etc.) peu coûteux pour l'adsorption des principaux métaux contaminants comme : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn.

MARTIN-DUPONT et al., (2002) [69] ont décrit une voie de valorisation nouvelle des produits connexes de la filière de bois : les écorces. Leur travail mettait en évidence que les écorces issues de conifères, lorsqu'elles sont placés au contact de solution contaminée par des cations métalliques ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), sont capables de fixer ces derniers. L'étude des équilibre d'adsorption mis en jeu au cours de ce contact a été réalisé, dans les conditions expérimentale employées, la capacité maximale d'adsorption des écorces suit l'ordre décroissant :  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  alors que l'affinité des cations métalliques pour les écorces diminue dans l'ordre :  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

ADEYINA et AADEYIGA, (2002) [70] ont mené une étude sur l'élimination des ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur des résidus d'arbre. En présence de 2 g d'adsorbant dans 200 ml de solution de concentration 50 mg/l en ions métalliques à pH 5, le taux d'élimination est de 96 ; 61,7 et 71,3 % respectivement pour le plomb, le nickel et le zinc.

LOURAGINI, (2016) [71] est d'évaluer l'élimination du cuivre présent dans les eaux usées, en utilisant un sous-produit industriel qui est la sciure d'épinette. Les études d'adsorption réalisées en batch. La quantité maximale d'adsorption est 2,79 mg/g.

### II.3.2.2. Elimination des colorants

Récemment, de nombreux chercheurs ont prouvé la capacité des déchets et des sous-produits de l'agriculture comme des matériaux adsorbants à éliminer les colorants, en raison de leur faible coût et de leur abondance dans la nature.

Le marc de café usé, a été utilisé par FRANCA et al., (2009) [49] comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène. Les données expérimentales obtenues ont montré que ce déchet peut présenter un adsorbant naturel peu coûteux pour l'élimination des colorants.

Dans le travail de NASUHA et al., (2010) [72], les rejets de thé ont été étudiés dans des conditions opératoires bien définies : concentration initiale de bleu de méthylène (50-500 mg/l), pH de solution (3-12) et la température (30-50 °C). Les résultats ont montré une meilleure adsorption (37 mg/g) à pH acide (3-4).

XIULI et al., (2011) [73] ont utilisé le déchet de feuille de lotus sous certaines conditions (temps de contact de 180 min, une masse d'adsorbant de 1 g et à pH acide). Les résultats trouvés ont montré que la capacité d'adsorption de ce colorant était de 221,7 mg/g.

Le rapport de DAOUD et BENTURKI, (2014) [74] présente l'utilisation des noyaux de jujubes activés par l'acide phosphorique précurseur pour la fabrication du charbon actif pour l'élimination d'un colorant (ionique) Rouge S-Max d'une solution aqueuse. La capacité ultime d'adsorption atteinte est de : 121,95 mg/g pour l'adsorption du Rouge S-Max. L'étude a démontré que les noyaux de jujube activés chimiquement peuvent être utilisés comme nouveaux adsorbants pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles.

BOUMCHITA et al., (2016) [75] ont travaillé avec les épluchures de pomme de terre pour l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir ( $R^2 = 0,995$ ) et la quantité maximale d'adsorption est 32,70 mg/g.

BENDJELLOUL, (2017) [76] est révélé que l'amélioration d'adsorption de colorants acides, des fonctions ammonium ont été intégrées à la structure de la sciure de bois préalablement activée grâce au greffage de groupements choline. Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude d'élimination ont démontré que le matériau lignocellulosique possède d'excellentes propriétés pour l'adsorption des polluants étudiés. Le matériau lignocellulosique

préparé s'est avéré très efficace dans l'élimination de colorants organiques en solutions aqueuses.

Dans un autre travail, SIFOUN et al., (2018) [77] ont présentée l'adsorption du bleu de méthylène d'une solution aqueuse à l'aide d'un adsorbant à base de bois d'oranger. L'adsorption a suivi aussi l'isotherme de Langmuir pour toutes les températures étudiées et l'adsorption maximale a été observée à 48,78 mg/g pour 293 K.

ABBA et al., (2019) [78] ont amélioré l'efficacité d'élimination du violet de bromocrésol à partir de traiter la sciure de bois d'ayous par l'acide sulfurique, la soude, l'acétate d'éthyle dans le but de la stabiliser et d'augmenter sa capacité d'adsorption. L'étude de l'effet de temps de contact a montré que l'équilibre est atteint au bout de 10 min avec une capacité d'adsorption de 0,56 mg/g, soit un taux d'élimination de 98,96 %.

SIFOUN et al., (2020) [79] ont été étudiées la valorisation des tiges de sorgho à l'état brut pour adsorber du bleu de méthylène en mode batch. Les taux d'élimination ont dépassé 80 %. Ils ont trouvé que le modèle isotherme de Langmuir répond mieux que modèles de Freundlich et Temkin pour toutes les températures étudiées, et la capacité d'adsorption maximale de bleu de méthylène est de 27,67 mg/g à 313 K.

TOUMI, (2021) [80] a fait une étude d'adsorption de trois colorants incluant le bleu de méthylène, le jaune basique 28 et l'acide bleu 80 sur de grignons d'olives sous sa forme naturelle sans aucun traitement physique ou chimique. Elle est étudié l'influence complète de différents paramètres opératoires sur le rendement d'élimination de trois colorants par les grignons d'olives a été réalisée inclut également une analyse de la cinétique. Le pourcentage d'élimination du colorant varie de 56,90 à 95,82 % pour bleu de méthylène et de 53,18 à 91,49 % pour le jaune basique 28 ainsi que de 3 à 41 % pour l'acide bleu 80.

## **II.4. Conclusion**

D'après cette synthèse bibliographique, nous pouvons dire que, beaucoup de travaux ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de d'origine agricole et industrielle à être utilisés comme adsorbants et aussi être un substituant au charbon actif dont le coût est un facteur limitant.

## **Chapitre III**

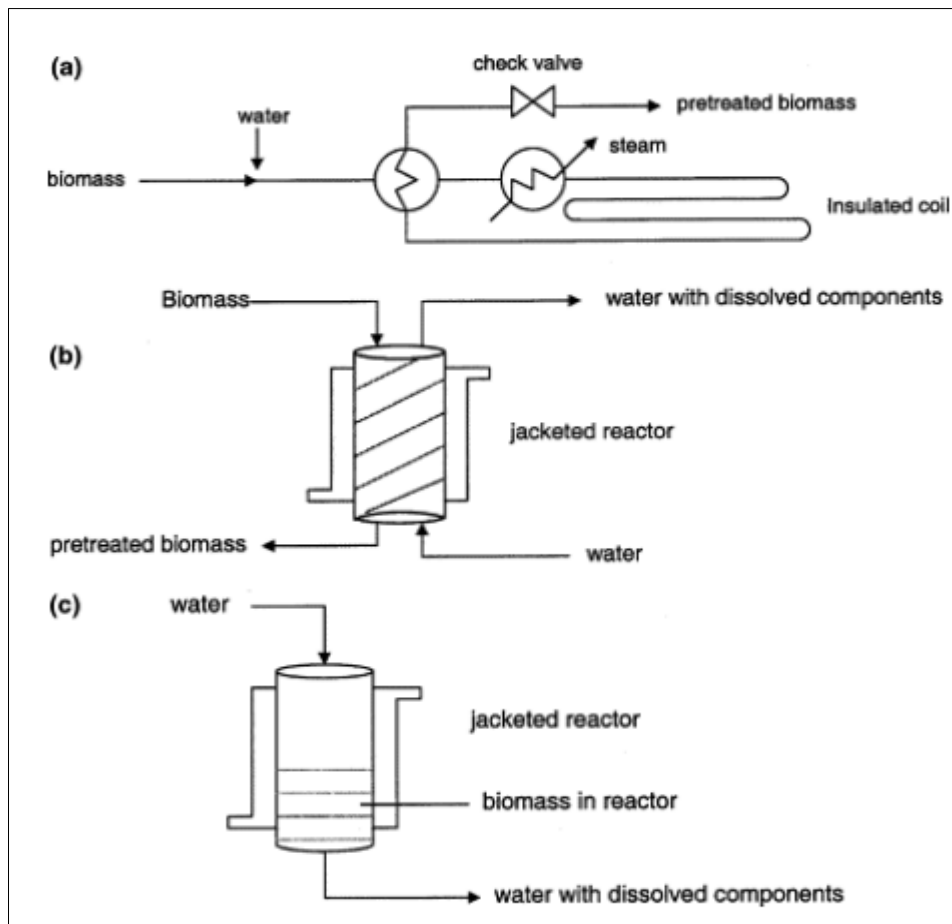
# ***Réacteur hydrothermal***

### III.1. Introduction

Au cours des dernières années, un grand nombre de méthodes de traitement pour modifier la structure physique et chimique de la biomasse lignocellulosique ont été développées et testées. Parmi toutes les méthodes de traitement, il y a le traitement thermique, en particulier le traitement hydrothermal (par l'eau chaude).

### III.2. Réacteur hydrothermal

Le réacteur hydrothermal fait partie des réacteurs à boucle fermée ou ouvert, est un équipement haute pression, haute température, conçue pour des applications en sous et supercritique [81]. Il existe trois configurations [82] : co-courant, contre-courant et en écoulement continu dans un réacteur contenant la biomasse (figure III.1).



**Figure III.1 :** Représentation schématique de trois configurations de réacteurs pour traitement hydrothermique en phase aqueuse : (a) co-courant, (b) contre-courant et (c) écoulement continu [82]

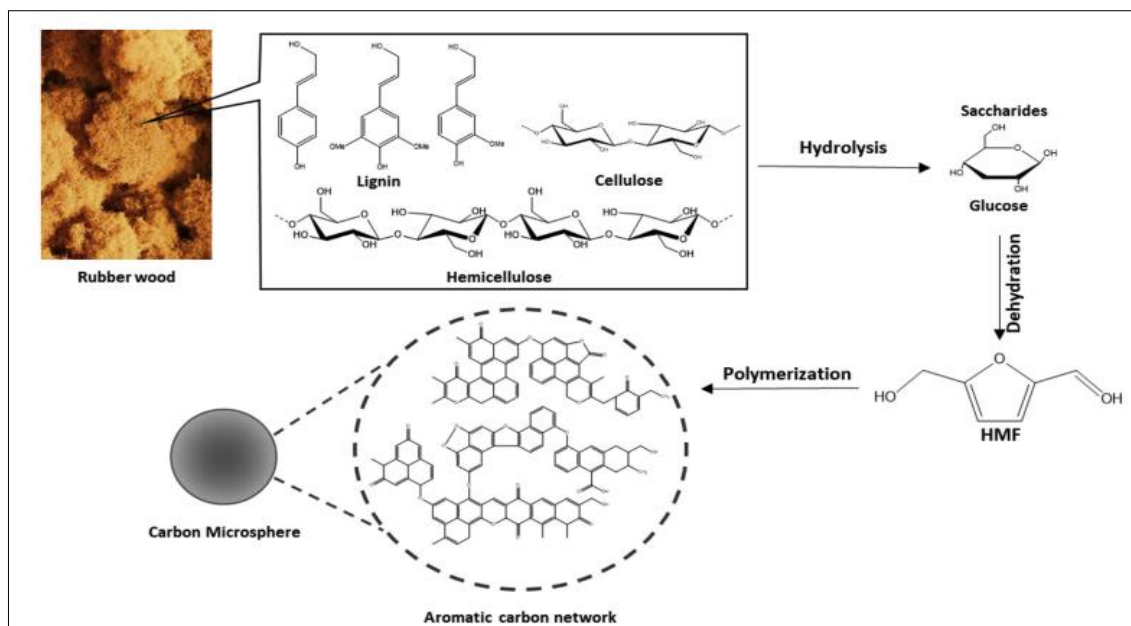
Le traitement à l'eau chaude liquide utilise l'eau à haute température et haute pression, afin de promouvoir la désintégration et la séparation de la matrice lignocellulosique [83,84]. Les températures peuvent aller de 160 °C à 240 °C pour des durées allant de quelques minutes à des heures, et des concentrations en solide inférieures à 20 %. Dans ce procédé, la biomasse est immergée dans l'eau liquide. Ce traitement est aussi appelé fractionnement aqueux, solvolysse, hydrothermolyse, procédé hydrothermal ou traitement hydrothermique [85].

### III.3. Mécanisme de procédés hydrothermal

La carbonisation hydrothermale ou le procédé hydrothermal est un traitement thermochimique dont l'objectif est de convertir les composants glucidiques d'une biomasse donnée en matière riche en carbone en milieu aqueux chaud sous pression [86,87]. Grâce à une variété de processus d'hydrolyse, de déshydratation et de décarboxylation, des produits gazeux et solubles dans l'eau sont produits, en plus de l'eau elle-même et d'un charbon solide [88,89].

Le traitement hydrothermal est à la fois favorisé et défavorisé par la scission des substitutions O-acétyles et acide uronique des hémicelluloses à l'origine d'acide acétique et d'autres acides organiques. La libération de ces acides aide à catalyser l'hydrolyse en oligosaccharides. Cependant, les sucres monomères sont partiellement dégradés en aldéhydes en présence d'acide. Ces aldéhydes, principalement le furfural en provenance des pentoses et le 5-hydroxyméthylfurfural en provenance des hexoses [90,91].

De nombreuses réactions chimiques pouvant apparaître au cours de procédé hydrothermal ont été mentionnés dans toute la littérature, mais juste un peu ont fait l'objet détaillées. La vitesse de réaction qui se produit pendant le procédé n'est pas largement connue en raison du manque de travaux de recherche effectués dans ce domaine [92]. Alors, pour le moment, seulement une discussion séparée des mécanismes des réactions générales qui ont été identifiés peut fournir des informations utiles sur les possibilités de manipuler la réaction. Ces mécanismes comprennent : l'hydrolyse, la déshydratation, la décarboxylation, la condensation, la polymérisation et l'aromatization. La figure III.2 représente le mécanisme proposé par KHAN et al., (2019) d'une réaction hydrothermale de bois [93].



**Figure III.2 :** Mécanisme proposé de formation de carbone du bois [93]

### III.4. Travaux antérieurs

NDIAYE, (2008) [94] a déterminé les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur hydrothermal pour la pyrolyse de la biomasse. Cette étude comporte un réacteur hydrothermal, chauffé à ses parois, et capable de mettre en œuvre la pyroliquéfaction ou la pyrogazéification par le simple jeu des conditions opératoires. Les produits de réaction (charbon, huiles et gaz) sont récupérés et analysés. Le modèle montre que les réactions de craquage se déroulent majoritairement dans une mince couche limitée proche des parois chaudes. Deux lois générales de pyrogazéification et pyroliquéfaction, regroupant les différents paramètres opératoires contrôlant les performances du réacteur ont été proposées.

YING et al., (2011) [95] ont utilisé des produits issus de la biomasse réelle (paille de riz) et des composés modèles de la biomasse (cellulose microcristalline, xylane) pour procéder à une liquéfaction hydrothermale (300 °C pendant 30 min) et une carbonatation (220 °C pendant 4 h) dans un réacteur discontinu. L'hydro-char synthétisé est composé de microsphères de carbone sous forme de core-shell.

HOEKMAN et al., (2011) [96] ont utilisé un réacteur hydrothermal sous pression agité de 2 L pour réaction hydrothermale de bois mélangé (genévrier, canne à sucre, bagasse, canne de maïs). Les effets des conditions de réaction sur la composition des produits et les rendements

ont été examinés en faisant varier la température sur la plage de 215 à 295 °C et le temps sur la plage de 5 à 60 min. Avec l'augmentation de la température et du temps, les quantités de produits gazeux et d'eau produite ont augmenté, tandis que la quantité de carbone a diminué. Le procédé hydrothermal en deux étapes impliquant des régimes à basse et haute température peut être avantageux pour maximiser à la fois la récupération des sucres et la production de charbon à haute densité énergétique.

SEVILLA et al., (2011) [97] ont synthétisé des hydrochars à partir de carbonisation hydrothermale à 250 °C de deux types de biomasse, à savoir l'eucalyptus sciure de bois et paille d'orge. Ils contiennent environ 60 % du carbone présent à l'origine dans la biomasse et ils sont composés de particules qui retiennent l'aspect cellulaire de la matière première. D'un point de vue chimique, les produits hydrochar ont un forte degré d'aromatisation et ils contiennent une grande quantité de groupes contenant de l'oxygène (carbonyle, carboxylique, hydroxyle, quinone, ester, etc.). La présence de ces fonctionnalités oxygène à la surface des particules d'hydrochar expliquent leur forte affinité pour l'eau (propriétés hydrophiles).

ERLACH et al., (2012) [98] ont produit une substance semblable au charbon (le biocharbon) par le traitement d'une biomasse par carbonisation hydrothermale de bois brut. Le biocharbon donne un rendement électrique de 28,6 % et un taux de carbone de 84,5 %.

En 2013, BUI et al., [99] ont préparé un catalyseur acide carboné par sulfonation de bois pyrolysé (épicéa). La sévérité des conditions de sulfonation a été étudiée en détail tout comme les étapes de lavage et post-traitement thermique. Ils ont optimisé les conditions de synthèse et obtenait un matériau acide et stable en conditions hydrothermales. L'activité catalytique est ensuite évaluée dans la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF en solution aqueuse à 150°C en réacteur continu.

SERMYAGINA et al., (2015) [100] ont étudié l'effet de plusieurs conditions (température, temps, et le rapport biomasse/eau) sur la carbonisation hydrothermale des biomasses résineuse. Trois séries d'expériences ont été réalisées avec du bois de conifères frites. Les rendements massique et énergétique ainsi que les mesures d'analyse immédiates ont été utilisé pour l'évaluation du processus de carbonisation.

SMITH et al., (2016) [101] ont traité une série de biomasse par le procédées hydrothermal dans un réacteur hydrothermal à deux températures 200 et 250 °C. Les matières premières

transformées comprennent des déchets aliments (épluchures de légumes), boues d'épuration secondaire, tourteau de pressages, micro-algues, macro-algues. De plus, trois biomasses lignocellulosiques dont le miscanthus, le saule et bois de chêne ont été traités dans des conditions identiques. Les rendements de carbonisation typiques pour les matériaux lignocellulosiques se situent entre 58 et 70 % en poids à 200 °C et réduisent à 40 et 46 % en poids à 250 °C. L'exception concerne les boues d'épuration et le tourteau de presse qui entraînent une solubilisation de la matière organique.

JEDER, (2017) [102] a étudié la transformation de grignon d'olive en hydrochar et en charbon actif à l'aide d'un réacteur discontinu de laboratoire. Les grignons d'olives transformés en hydrochar ont été préparés à différentes températures et avec addition de sels, acide et ammoniac. L'eau de traitement de la carbonisation hydrothermale a été analysée et les résultats montrent qu'elle contient des composants à haute valeur ajoutée comme le furfural et le 5-HMF. Les charbons actifs ont été préparés à partir du hydrochar suivant des voies d'activation physique (à l'aide de CO<sub>2</sub>) et voies d'activation chimique (par KOH). Les matériaux obtenus ont une surface spécifique élevée (1400 m<sup>2</sup>/g) et aussi une chimie de surface riche en groupements fonctionnels. Les performances de ces charbons actifs dans l'adsorption de molécules pharmaceutiques en phase liquide et de l'hydrogène en phase gazeuse ont été examinées. Des capacités intéressantes ont été relevées pour les deux applications.

SIQUEIRA et al., (2021) [86] ont utilisé ce réacteur pour la carbonisation hydrothermale d'une biomasse de micro-algues cultivées dans un effluent agro-industriel, à différentes températures (130, 150 et 170 °C) et temps de rétention (10, 30 et 50 min). Les résultats ont montré des améliorations dans les propriétés de l'hydrochar, principalement le rendement énergétique et la concentration en carbone, après le traitement thermique.

### **III.5. Conclusion**

En conclusion, le procédé hydrothermal joue un rôle important dans la conversion des biomasses en matériaux homogènes riches en carbone, en sphères de carbone ou en hydrochars. Ces dernières années, l'efficacité de traitement thermique en tant qu'approche à faible coût ou rentable et déterminée pour transformer les biomasses en produits de valeur ajoutée ont été reconnues. L'augmentation de la température et du temps de séjour dans un réacteur hydrothermal conduit à un fort carbone condensé par élimination de l'oxygène et d'hydrogène. En dehors de la température et de temps de résidence, l'eau joue également un rôle important

dans le processus hydrothermal. Les matériaux riches en carbone peuvent potentiellement être utilisés pour traitement des eaux usées, amendements des sols, biocarburants dans la gazéification et processus de combustion, catalyseurs à faible coût et applications de stockage d'énergie.

# **Chapitre IV**

## ***Matériel et méthodes***

## IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter en premier lieu les différents adsorbants synthétisés, qui sont les chars résultant d'une réaction hydrothermale d'un résidu de l'agriculture (matériaux lignocellulosiques) et un adsorbant valorisé à partir un adsorbant naturel épuisé par le bleu de méthylène (lui aussi issu d'un résidu agricole). Et en deuxième lieu, nous sommes intéressés à l'adsorption du bleu de méthylène sur nos adsorbants synthétisés.

### Partie A : Préparation et caractérisation des adsorbants

## IV.2. Préparation des adsorbants

### IV.2.1. Matériaux utilisés

Dans notre travail, nous avons utilisé pour la synthèse de nos adsorbants deux précurseurs :

- Le premier, c'est un déchet naturel qui est *les tiges de sorgho*, (figure IV.2). Sa préparation comporte quatre étapes physiques :
  - Le coupage des tiges de sorgho en très petits morceaux ;
  - Le séchage à 105°C dans une étuve ventilée pour faciliter son broyage ;



**Figure IV.1** : Séchage des fibres de tiges de sorgho à 105 °C

- Le broyage afin d'obtenir un matériau homogène ;
- Et le tamisage, qui est étape finale, pour sélectionner la taille des particules d'adsorbant entre 0,5 et 1 mm.



**Figure IV.2 :** Tiges de Sorgho (à gauche) et ces fibres correspondantes après prétraitement (à droite)

Ce précurseur est symbolisé par **TSN** (**T**iges de **S**orgho **N**aturelles)

- Le deuxième déchet c'est un adsorbant naturel lignocellulosique qui a été utilisé dans une étude d'adsorption de bleu de méthylène (figure IV.3). Puisque sa régénération n'est pas rentable de point de vue économique, nous avons pensé à son valorisation comme un nouvel adsorbant après un traitement thermique dans le réacteur hydrothermal.

Ce précurseur est symbolisé par **DEBM** (**D**échet lignocellulosique **E**puisé par le bleu de méthylène **BM**).



**Figure IV.3 :** Adsorbant épuisé de bleu de méthylène

#### **IV.2.2. Traitement thermique dans un réacteur hydrothermal**

Les matériaux utilisés sont faiblement poreux. On souhaite développer leur structure poreuse, pour cela nous avons opté à faire une simple activation dans un réacteur hydrothermal.

Cette activation a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique de l'institut de Technologie. Le réacteur utilisé est un réacteur hydrothermal fermé de PARR INSTRUMENT COMPANY de marque MOLINE, IL. USA. Ces caractéristiques sont les suivants :

- $T_{\max} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;
- $P_{\max} = 131 \text{ bars}$  ;
- $V_{\max} = 2 \text{ L}$ .

Le réacteur contient plusieurs pièces (figure 2, Annexe 2):

- Récipient en téflon (ou enceinte) dans lequel se déroule la réaction ;
- Un pot d'inox isole le premier ;
- Couverture responsable de l'élévation de la température ;
- Serrure avec détecteur de pression et une vanne s'ouvre pour réduire la pression ;
- Régulateur.



**Figure IV.4 : Réacteur hydrothermal utilisé**

La synthèse hydrothermale a été réalisée en mettant 100 ml d'eau distillée avec 10 g de précurseur dans l'enceinte du réacteur hydrothermal, puis nous le fermons hermétiquement. La réaction a été déroulée à une température de 200 °C pendant 5 heures. La pression de travail est 12 bars. Une fois le temps écoulé, nous éteignons le réacteur et l'ouvrons le lendemain pour récupérer l'adsorbant en le séparant du liquide.

### IV.2.3. Lavage

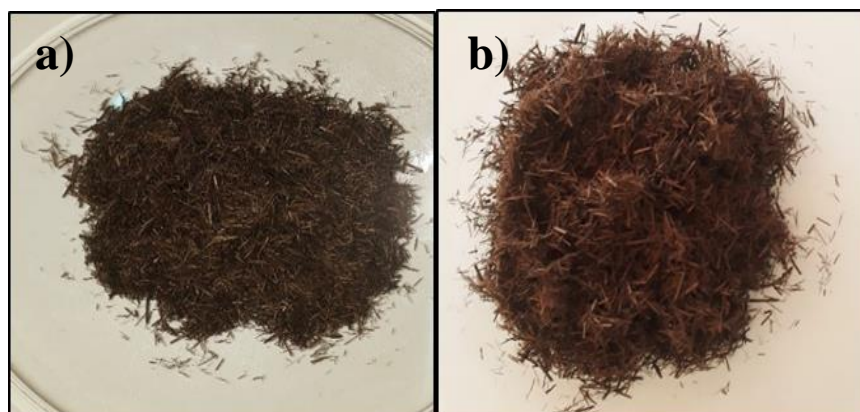
Le lavage a été effectué plusieurs fois par la mise en contact d'une masse de matériau avec de l'eau de robinet pour l'élimination de la fraction soluble des cendres, puis un autre lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des impuretés et de la couleur brune afin d'obtenir des eaux de lavage claires. Le lavage a été fait sous une agitation avec une faible vitesse.

### IV.2.4. Séchage

Après lavage, le matériau a été séché à une température de 105 °C dans une étuve, jusqu'à l'élimination totale de l'humidité, en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques de l'adsorbant.

Nous symbolisant nos adsorbants comme suit :

- **AH<sub>TSN</sub>** : **A**dsorbant après réaction **H**ydrothermale issu de **TSN** ;
- **AH<sub>DEBM</sub>** : **A**dsorbant après réaction **H**ydrothermale issu de **DEBM**.



**Figure IV.5** : Adsorbants élaborés : (a) AH<sub>DEBM</sub> et (b) AH<sub>TSN</sub>

## IV.3. Caractérisation des adsorbants

Les adsorbants obtenus (AH<sub>TSN</sub>, AH<sub>DEBM</sub>) ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

- Détermination de pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) ;
- Spectroscopie infrarouge (FTIR).

### IV.3.1. pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant [103]. Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , on a utilisé la méthode de dérive du pH qui consiste à mettre en suspension une quantité de 0,15 g d'adsorbant dans 50ml d'une solution de NaCl à 0,01N de pH variant de 2 à 12. L'ajustement du pH a été fait à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (HCl à 0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH à 0,1N). On ferme les béchers par du para film et on laisse les suspensions s'équilibrer à température ambiante pendant 24 heures sous agitation. Après 24 heures d'agitation, le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne  $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$  est le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  correspondant à nos adsorbants [104].

### IV.3.2. Caractérisation par spectrophotomètre IRTF (Infra Rouge a Transformé de Fourier)

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou de tester la pureté d'une substance. Elle permet aussi d'identifier les plages de fréquences d'absorption d'un échantillon et de déterminer par la suite les groupements chimiques conséquents [105]. Nous avons effectué cette analyse à l'aide d'un spectrophotomètre de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S » au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira. La plage balayée est de 400 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Nos adsorbants ont été analysés directement sans aucune préparation.



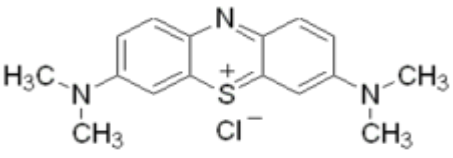
Figure IV.6 : Spectrophotomètre IRTF

**Partie B : Choix d'adsorbat et optimisation des paramètres d'adsorption****IV.4. Colorant étudié**

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine [106], de nature cationique [107], il existe sous forme de poudre bleu foncée. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [108]. Dans une réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [109].

Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-après

**Tableau IV.1 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène [110]**

Dénomination	Bleu de méthylène (BM)
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule	brute C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Formule semi-développée	
Masse molaire	320 g/mol
Dimension (Diamètre)	15Å
Aire de la molécule	175Å <sup>2</sup>
$\lambda_{\max}$	664 nm

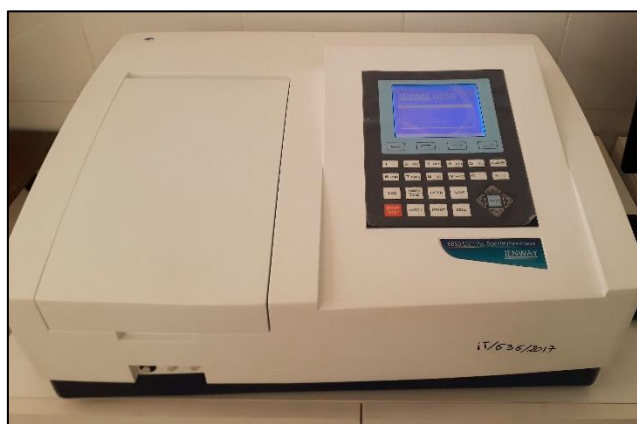
**IV.4.1. Préparation des solutions de BM**

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé une solution d'une concentration  $C_0 = 1$  g/l. Pour cela, on a fait dissoudre 0,5 g de colorant BM dans 500 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Cette solution a été conservée dans un flacon de verre brun.

A partir de cette solution mère, on a préparé des solutions filles de concentration données et pour cela on a utilisé la méthode de dilution.

#### IV.4.2. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

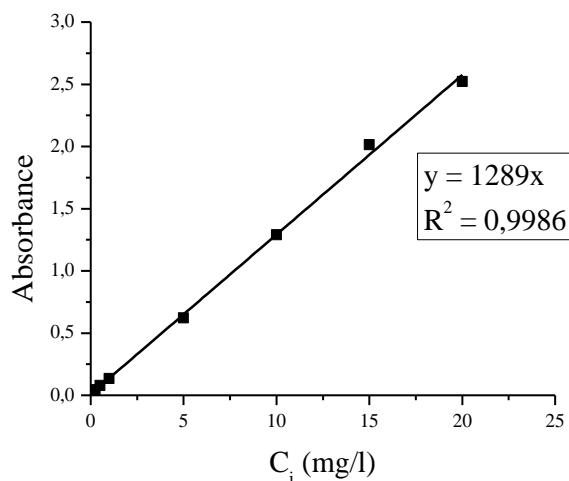
L'analyse par spectroscopie ultraviolet visible s'avère nécessaire et utile pour la détermination des concentrations de BM dans les échantillons prélevés au cours des tests d'adsorption. Cette technique très pratique a été réalisée au sein de laboratoire de l'Institut de Technologie de Bouira, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque JENWAY 6850VIS (figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Spectrophotomètre UV-visible utilisé

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau [111]. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm.

Au cours des tests d'adsorption, la concentration résiduelle de BM dans les échantillons prélevés et filtrés à l'aide des filtres à seringue en nylon ( $d = 0,45$  mm), a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre en déterminant son absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  égale à 664 nm qui a été déterminée par balayage de quelques solutions filles de BM (figure 1, Annexe 1). La figure V.8 présente la courbe d'étalonnage tracée.



**Figure IV.8 :** Courbe d'étalonnage de BM

L'équation de la droite donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration du BM est:  $A = 0,1289x C$  avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,9986$  (figure IV.8), ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour déduire la concentration d'une solution donnée après la détermination de son absorbance.

## IV.5. Optimisation des paramètres d'adsorption

Pour l'étude de l'adsorption de BM par nos adsorbants, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres tels que : la masse du l'adsorbant, le pH de la solution, la température de milieu et la concentration initiale de colorant.

### IV.5.1. Effet de masse d'adsorbants

Pour observer l'effet de la masse des adsorbants, on a effectué plusieurs essais en variant la masse de ce dernier allant de 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,35 et 0,45 g. La solution utilisée a une concentration en BM de 25 mg/l et un pH environs 7. Le volume de la solution de BM est 50 ml. On règle la vitesse d'agitation à 150 trs/min pendant 180 min à une température ambiante. Les doses correspondantes à ces masses sont : 1, 2, 4, 7 et 9 g/l.

### IV.5.2. Effet de pH

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (2 à 12) dans une série des béchers. On a introduit successivement 50 ml de la solution BM de concentration 25 mg/l avec 0,1 g d'adsorbant (dose de 2 g/l) en ajustant le pH par HCl ou NaOH à 0,1 N. Le mélange est agité pendant 180 min et à une température ambiante.

### IV.5.3. Effet de température

La température a un effet sur la capacité d'adsorption, pour l'étudier, on a introduit un volume de 50 ml de solution BM de concentration 25 mg/l avec une masse de 0,1 g d'adsorbant sous agitation pendant 180 min à des températures variant de 20 à 50 °C.

### IV.5.4. Etude de la cinétique d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption et les valeurs maximales de capacité d'adsorption du BM et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence du temps pour différentes concentrations initiales en BM.

En prenant des volumes de 100 ml des solutions de concentration en BM : 10, 25, 40, 70 et 100 mg/l. Les solutions ont été successivement mises en contact avec 0,2 g de chacun de nos adsorbants utilisés et sont maintenues sous agitation à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C) et à une vitesse fixe de 150 trs/min jusqu'à l'équilibre. Des prélèvements ont été effectués au cours du temps pendant 300 min.

#### IV.5.4.1. Evaluation de la capacité d'adsorption de BM et le pourcentage d'élimination

Les capacités d'adsorption à chaque instant  $t$  ( $q_t$ ) et à l'équilibre ( $q_e$ ) ont été calculées respectivement en utilisant les équations (IV.1) et (IV.2) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{IV. 1})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

- $q_t$  : capacité d'adsorption de BM à l'instant  $t$  (mg/g) ;
- $q_e$  : capacité d'adsorption de BM à temps d'équilibre (mg/g) ;
- $C_t$  : concentration de BM à l'instant  $t$  (mg/l) ;
- $C_e$  : concentration de BM à temps d'équilibre (mg/l) ;
- $V$  : volume de la solution de BM (l) ;
- $m$  : masse de l'adsorbant (g).

L'évolution de l'élimination de BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> a été suivie en calculant le taux d'élimination (%) (Pourcentage d'élimination) suivant l'équation (IV.3) :

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

Avec :

- $C_f$ : concentration finale de BM (mg/l).

#### IV.5.4.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

##### ✚ Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être représenté par l'équation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = -\frac{K_1}{2,303}t + \ln q_e \quad (\text{IV. 4})$$

Nous traçons pour chaque concentration étudiée  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps, pour déterminer les constantes  $K_1$  et la capacité  $q_e$  qui représente celle calculée selon ce modèle.

##### ✚ Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{q_e^2 K_2} \quad (\text{IV. 5})$$

De la même manière, nous traçons les droites  $\frac{t}{q}$  en fonction du temps  $t$  pour déterminer les constantes cinétiques  $K_2$  et  $q_e$  selon ce modèle pour chaque concentration initiale.

##### ✚ Modèle cinétique diffusion intraparticule

Le modèle cinétique de la diffusion intra-particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \times t^{\frac{1}{2}} + X_i \quad (\text{IV. 6})$$

Nous traçons les droites de  $q_t$  en fonction de  $t^{\frac{1}{2}}$ , en déterminant constante de vitesse de diffusion  $K_{int}$  et  $X_i$ .

### IV.5.5. Etude des isothermes d'adsorption de BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>

L'étude des isothermes d'adsorption de BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> a été faite à une température de 25 °C. 50 ml de différentes solutions de BM de concentration variant de 25 à 100 mg/l (pH environ de 7) ont été mis en contact avec une masse d'adsorbant de 0,1 g. L'ensemble a été mis sous agitation à une vitesse fixe de 150 trs/min dans un bain marie. La suspension est agitée pendant 300 min.

Les résultats trouvés ont été utilisé pour l'étude de modélisation par les trois isothermes les plus utilisés : de Langmuir, Freundlich et de Temkin.

**Tableau IV.2** : Principaux modèles d'isothermes

Modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Le tracé
<i>Langmuir</i>	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
<i>Temkin</i>	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \ln(K_t \times C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln K_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$	$q_e$ vs $\ln C_e$

Pour le modèle de Freundlich, on a :

- bonne adsorption si :  $0,1 < \frac{1}{n} < 0,5$ ;
- adsorption modérée si :  $0,5 < \frac{1}{n} < 1$ ;
- adsorption faible si :  $\frac{1}{n} > 1$ .

### IV.6. Traitement des résultats

Pour le tracé de tous les graphes d'évolution de pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption de BM en fonction de la variation des paramètres étudiés, ainsi les modèles cinétiques et isothermes, nous avons utilisé le logiciel Origine 8.

# **Chapitre V**

## ***Résultats et discussion***

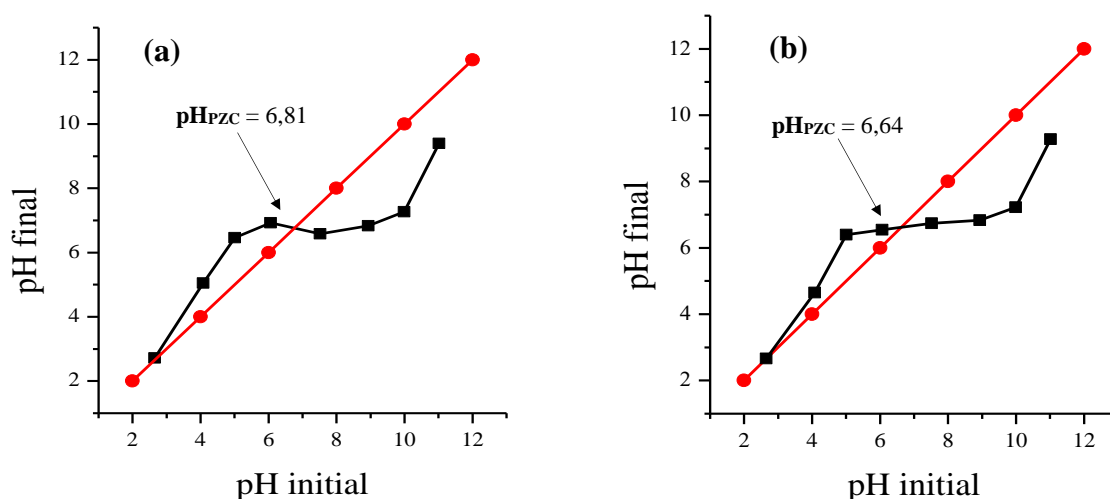
## V.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leur discussion seront exposés. Nous présenterons et discuterons dans un premier temps, les résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation des adsorbants et en deuxième temps, les résultats relatifs à l'optimisation des paramètres d'adsorption.

## V.2. Caractérisation des adsorbants

### V.2.1. Point de charge nulle des adsorbants

Le pH de point isoélectrique ( $pH_{PZC}$ ) des deux adsorbants élaborés ( $AH_{TSN}$ ,  $AH_{DEBM}$ ) ont été déterminés par la méthode de dérive du pH. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.1 et les valeurs expérimentales des  $pH_{PZC}$  trouvées pour les deux adsorbants sont regroupées dans le tableau V.1.



**Figure V.1** : pH de point de charge nulle des adsorbants (a)  $AH_{TSN}$  et (b)  $AH_{DEBM}$

**Tableau V.1** : Valeurs des  $pH_{PZC}$  des adsorbants élaborés

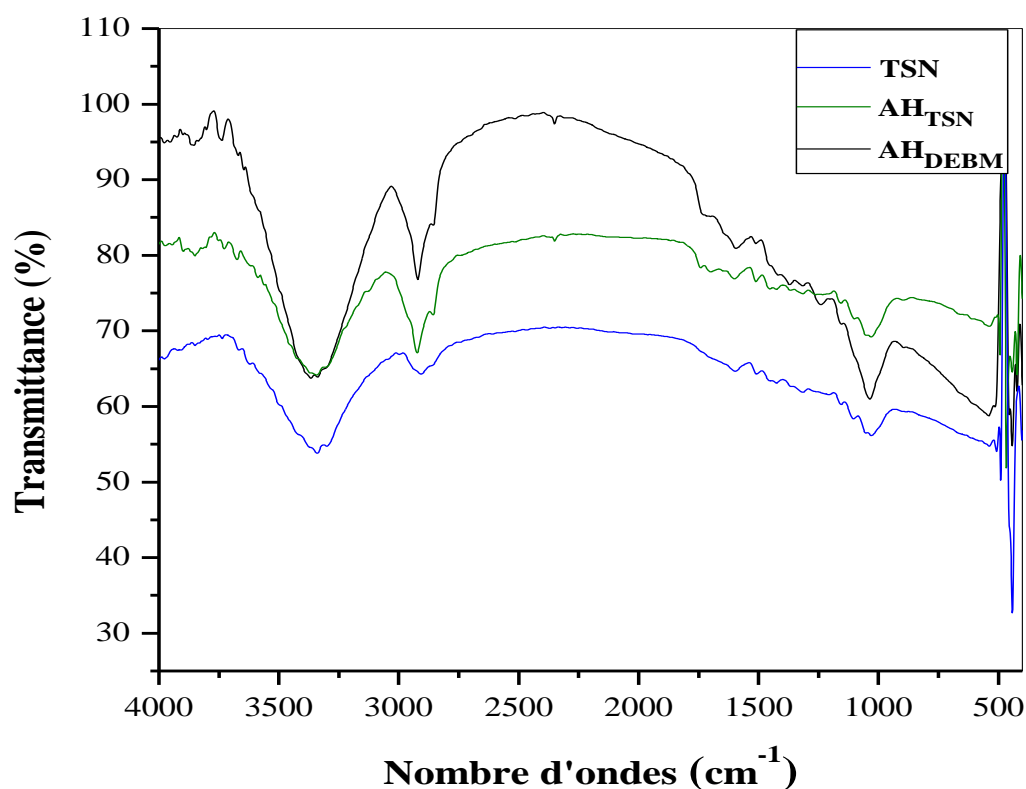
adsorbants	$AH_{TSN}$	$AH_{DEBM}$
$pH_{PZC}$	6,81	6,64

Selon le pH de la solution, ces adsorbants seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$  de la solution, le support est attracteur d'adsorbant

chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement [112].

### V.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Sur la figure V.2, sont présentés les spectres IRTF de fibres de sorgho naturelles (TSN), adsorbant  $\text{AH}_{\text{TSN}}$  après réaction hydrothermale des fibres des tiges de sorgho à l'état naturel et adsorbant  $\text{AH}_{\text{DEBM}}$  après réaction hydrothermale de déchet épuisé avec BM.



**Figure V.2 :** Spectre IRTF des deux adsorbants élaborés et les fibres des tiges de sorgho à l'état naturel

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le TSN,  $\text{AH}_{\text{TSN}}$  et  $\text{AH}_{\text{DEBM}}$ . Les principales bandes qui apparaissent sont résumées sur le tableau V.2.

**Tableau V.2 :** Principales bandes d'absorption IR du TSN, AH<sub>TSN</sub>, AH<sub>DEBM</sub> et leurs groupements attribués [113]

	Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) données par la littérature	Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) enregistrée	Attribution
<b>TSN</b>	3200-3400	3340, 28	O-H
	2800-3000	2913,46	C-H
	1560-1640	1597,18	N-H
	1680-1710	1706,79	C=O
	1450-1600	1511,82	C=C
	1050-1450	1036,53	C-O
<b>AH<sub>TSN</sub></b>	3200-3400	3352,92	O-H
	2800-3000	2926,11	C-H
	1625-1685	1682,55	C=C
	1450-1600	1597,18	C=C
	1510-1580	1511,82	N-O
	1000-1250	1171,42	C-C
	1050-1450	1036,53	C-O
<b>AH<sub>DEBM</sub></b>	3200-3400	3340,28	O-H
	2800-3000	2926,11	C-H
	1700-1740	1732,08	C=O
	1450-1600	1597,18	C=C
	1510-1580	1511,82	N-O
	1365-1385	1377,98	C-H
	1000-1250	1244,14	C-C
	1050-1450	1036,53	C-O

Les spectres FTIR de TSN, AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> représentés par la figure V.2, affiche un certain nombre de pics d'absorption identifiant certains groupes fonctionnels. L'adsorption intense bandes indique l'existence de groupes hydroxyle à la surface des trois matériaux. Ce groupe est associée aux vibrations de la liaison groupes hydroxyle dans la cellulose et la lignine, et les liaisons carbonyle C=O étirement et peut être attribué à l'hémicellulose et la lignine. Les liaison C=C s'étendant dans région aromatique. Et les liaison C-O associée avec le groupe carboxyle ou représentent l'étirement C-C vibration des acides carboxyliques et des alcools [114].

Après le traitement thermique du TSN et DE<sub>BM</sub> par le réacteur hydrothermal, les bandes d'absorption caractéristiques des groupements C=C et C-C (1450-1600 cm<sup>-1</sup>, 1000-1250 cm<sup>-1</sup>) sont plus intenses que celles observées dans le cas du TSN.

L'augmentation des sites actifs à cause de traitement thermique de but d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire par la décomposition de cellulose et l'hémicellulose [115]. Il a été montré par TANG et BACON, (1964) [116] que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini.

### V.3. Optimisation des paramètres d'adsorption

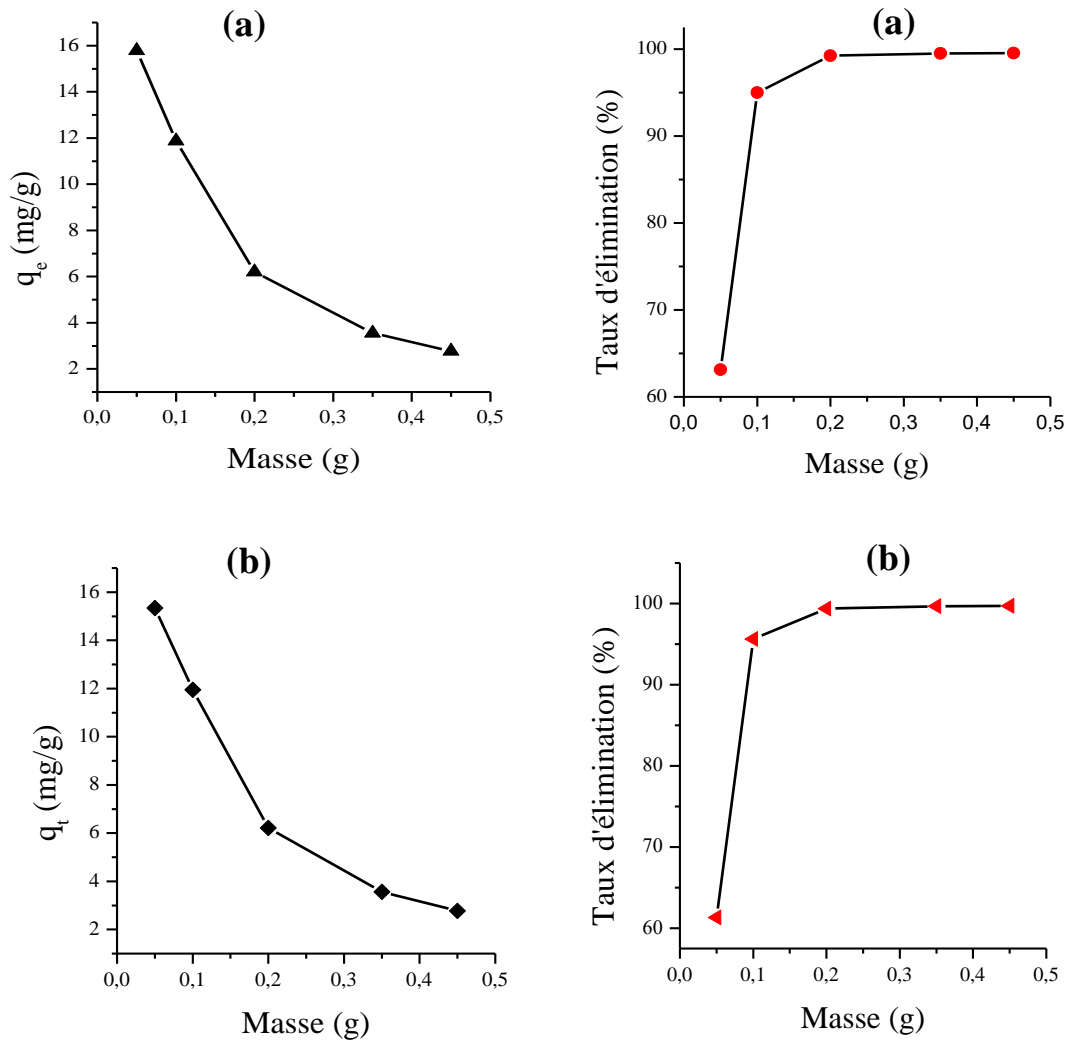
#### V.3.1. Effet de masse

L'influence de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> a été étudié en effectuant une série d'expérience d'adsorption à différentes masses : 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,35 et 0,45 g.

Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure V.3, qui illustre l'évolution du taux d'élimination ainsi que la quantité adsorbée du BM par les adsorbants en fonction de la masse utilisée.

L'analyse des résultats obtenus montre qu'il y a un effet important de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination du BM et sur la capacité d'adsorption. Il est apparu à travers les résultats que, pour les adsorbants étudiés (AH<sub>TSN</sub>, AH<sub>DEBM</sub>), le taux d'élimination du BM augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant utilisée. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait croire le nombre des sites disponibles pour la fixation de ce colorant, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [117,118].

Cependant la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants utilisée. Nous observons une diminution rapide de 15,78 à 2,76 mg/g pour AH<sub>TSN</sub> et de 15,33 à 2,77 mg/g pour AH<sub>DEBM</sub>, lorsque la masse augmente de 0,05 à 0,45 g. Ceci est dû à la distribution de la quantité du colorant existante sur une grande quantité d'adsorbant [119].



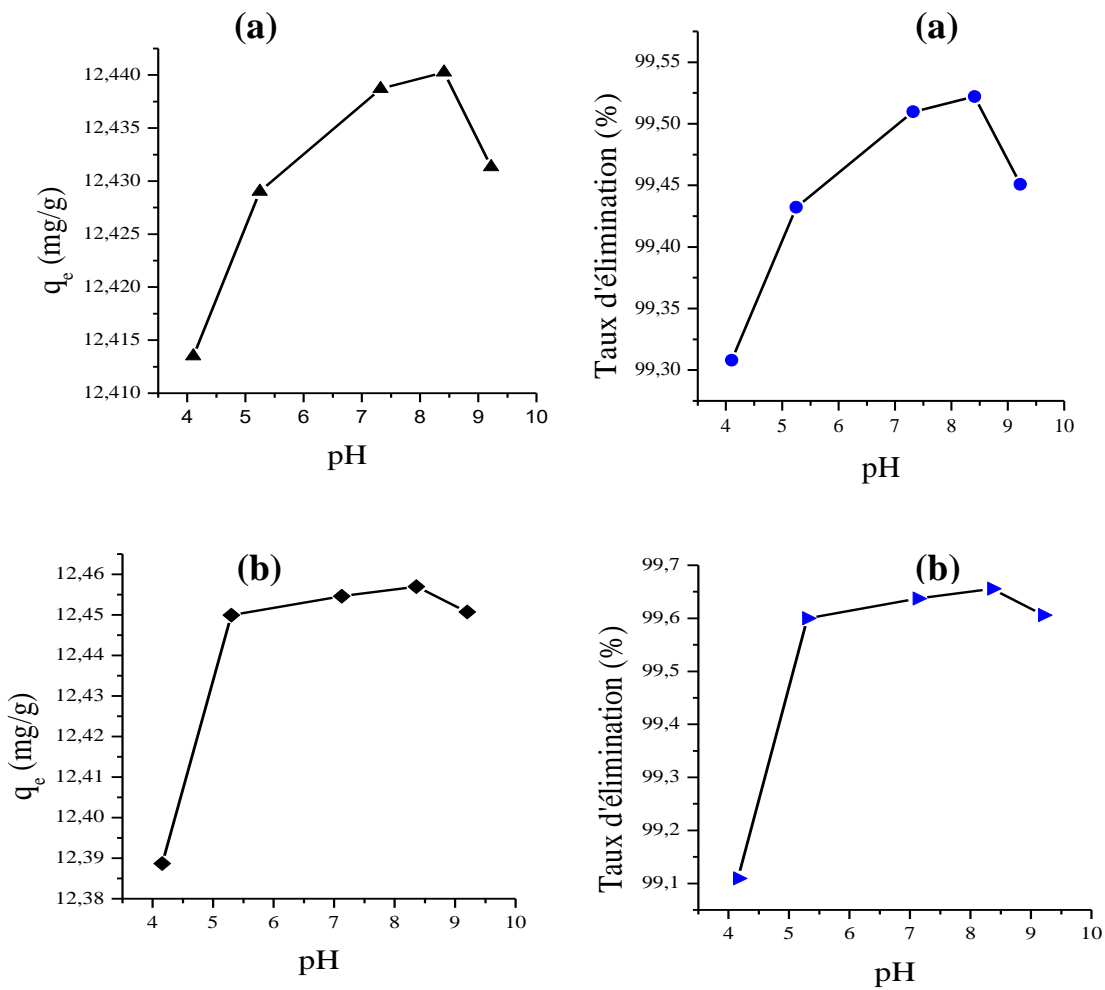
**Figure V.3 :** Effet de la masse des adsorbants sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM : **(a)** AH<sub>TSN</sub> et **(b)** AH<sub>DEBM</sub>

(C<sub>0</sub> = 25 mg/l, V = 50 ml, T = 20±2°C, d = 0,5-1mm, pH = 7, V<sub>ag</sub> = 150 trs/min, t = 180 min)

La masse choisie comme optimale est de 0,1 g (dose de 2 g/l) pour les deux adsorbants (AH<sub>TSN</sub>, AH<sub>DEBM</sub>). Cette masse sera utilisée pour la suite du travail.

### V.3.2. Effet de pH

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH de 2 à 12. Les résultats obtenus pour les deux adsorbants étudiés sont représentés par la figure V.4.



**Figure V.4 :** Effet du pH initial sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM :

(a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

( $C_0 = 25$  mg/l,  $V = 50$  ml,  $m = 0,1$  g,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,5-1$  mm,  $V_{ag} = 150$  trs/min,  $t = 180$  min)

A partir de la figure V.4, nous pouvons remarquer que lors que le pH augmente de 4 à 8, la capacité d'adsorption du BM passe de 12,41 à 12,44 mg/g pour AH<sub>TSN</sub> et de 12,38 à 12,46 mg/g pour AH<sub>DEBM</sub>, correspondant à une augmentation de pourcentage d'élimination de 99,30 à 99,52 % et de 99,10 à 99,65 % respectivement pour AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>. Puis une légère diminution d'efficacité est observée au-delà de ce pH de 8.

Les valeurs des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de nos adsorbants élaborés sont très proches et égales approximativement à 7 (Tableau V.1). De ce fait, au pH acides, les charges positives sont prédominantes à la surface des adsorbants ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ceci provoque des forces de répulsion entre AH<sub>TSN</sub>, AH<sub>DEBM</sub> et les ions de BM chargés positivement ce qui explique les faibles taux

d'élimination à ces pH acides. En outre, lorsque le pH du milieu d'adsorption augmente ( $pH > pH_{PZC}$ ), la charge globale de la surface des adsorbants est négative ce qui est favorable pour la rétention d'un colorant cationique.

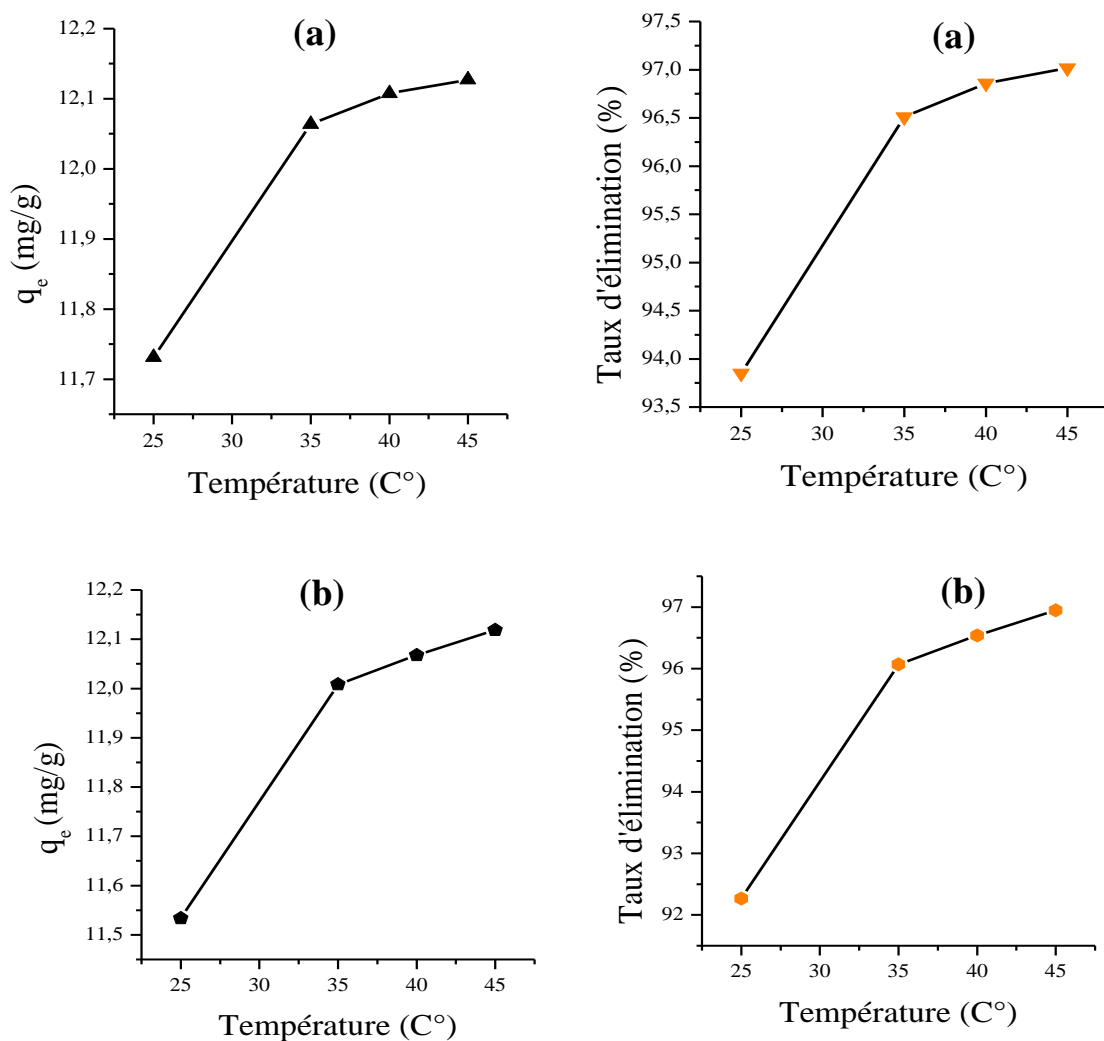
Ceci, cependant, n'a pas expliqué la légère diminution de l'adsorption de colorant à des valeurs de pH plus élevées [120]. La solution de BM a un pH naturel compris entre 6 et 7 et à ce pH, l'adsorption de BM est maximale avec le  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ . Ainsi, le pH de la solution de colorant BM est constant dans les autres expériences.

### **V.3.3. Effet de température**

L'influence de la température de milieu sur l'adsorption a été étudiée pour les températures: 25, 35, 40 et 45 °C. Les résultats obtenus sont représentés par la figure V.5.

Il est intéressant d'étudier l'effet de température sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption de colorant, parce que l'augmentation de la température de la solution favorise la diffusion intra granulaire des molécules de l'adsorbat ce qui influe sur la capacité de rétention [121].

D'après les résultats de la figure V.5, nous remarquons que le chauffage dans l'intervalle étudié favorise légèrement la capacité de fixation de BM sur la  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ . Ceci peut se justifier par l'augmentation de la mobilité des molécules de BM qui favorise leur pénétration à l'intérieur des pores des adsorbants [122].

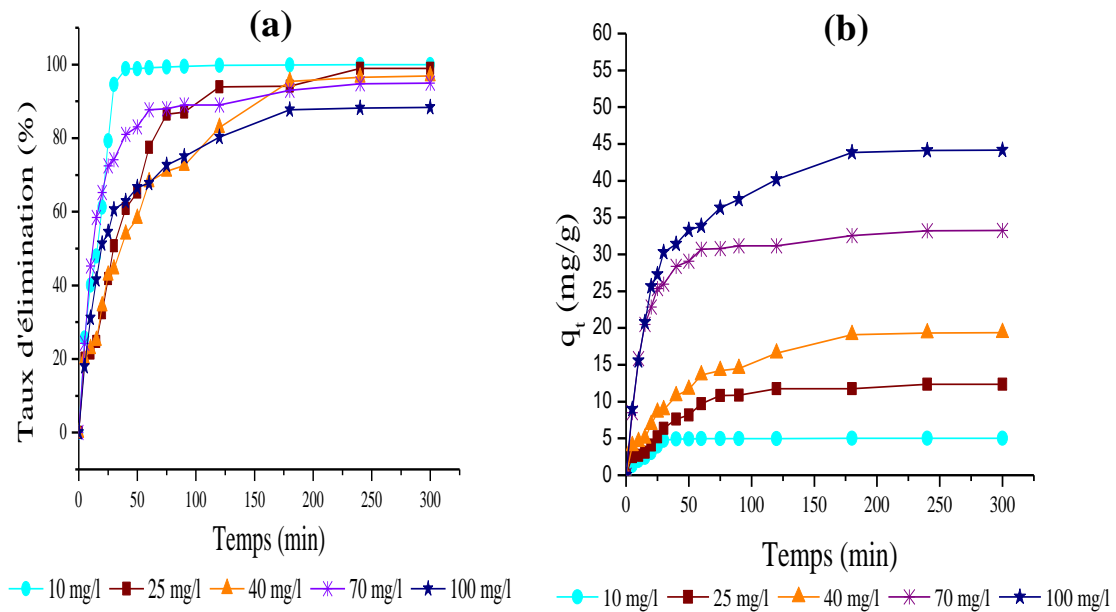


**Figure V.5 :** Effet de la température du milieu sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM : **(a)** AH<sub>TSN</sub> et **(b)** AH<sub>DEBM</sub>

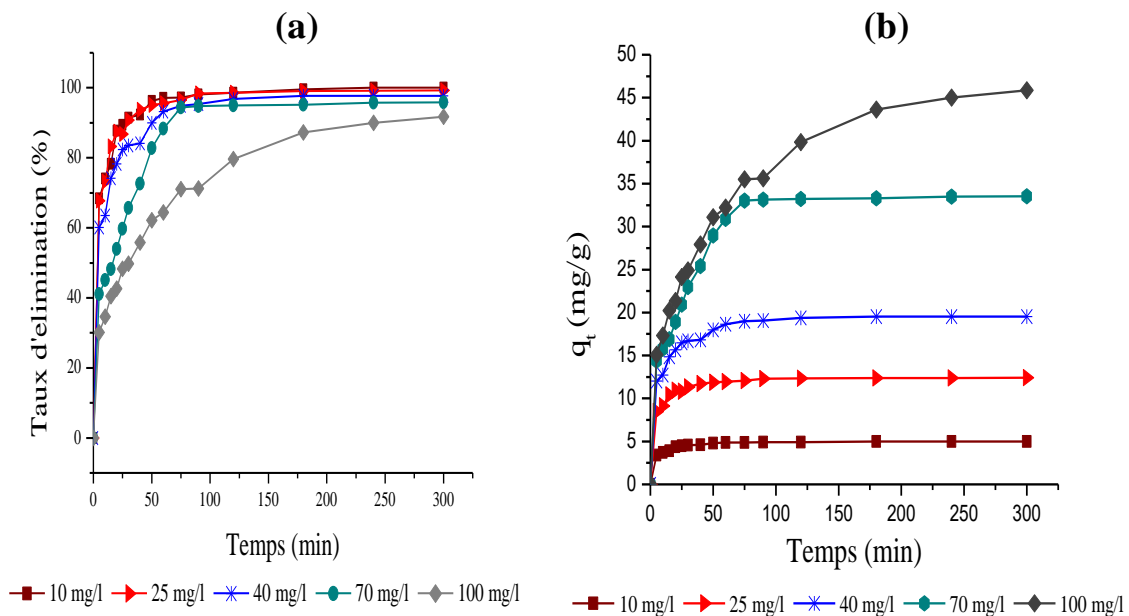
( $C_0 = 25$  mg/l,  $V = 50$  ml,  $m = 0,1$  g,  $\text{pH} = 7$ ,  $d = 0,5-1$ mm,  $V_{\text{ag}} = 150$  trs/min,  $t = 180$  min)

### V.3.4. Etude de la cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du BM par les deux adsorbants AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>, sont présentées respectivement par les figures V.6 et V.7.



**Figure V.6 :** Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM par AH<sub>TSN</sub> (V= 100 ml, m = 0,2 g, T = 20±2 °C, d = 0,5-1mm, pH = 7, V<sub>ag</sub> = 150 trs/min, t = 180 min)



**Figure V.7 :** Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM par AH<sub>DEBM</sub> (V= 100 ml, m = 0,2 g, T = 20±2 °C, d = 0,5-1mm, pH = 7, V<sub>ag</sub> = 150 trs/min, t = 180 min)

Les résultats des figure V.6 et figure V.7 montrent que, pour toutes les concentrations étudiées, la vitesse d'adsorption pour les deux adsorbats ( $AH_{TSN}$ ,  $AH_{DEBM}$ ) est rapide en début pendant les premiers 60 min du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact, pour atteindre la saturation du support (occupation quasi-totale des sites actifs) au bout de 180 min.

Nous pouvons remarquer aussi que, quelles que soient les concentrations initiales en BM, les adsorbants donnent des résultats intéressants. Dans certains cas, le polluant est totalement éliminé ( $C_i = 10$  mg/l). La figure V.6 (a) et V.7 (a) montre qu'il y a une diminution dans les taux d'élimination du BM par les  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$  avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Par contre, les résultats de la figure V.6 (b) et V.7 (b) montrent qu'il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du colorant jusqu'à atteindre un palier, au-delà d'une certaine limite, la quantité d'adsorption devient constante. FAYOUD et al., [123] ont trouvé le même résultat pour l'élimination de BM par adsorption sur les cendres de bois brut.

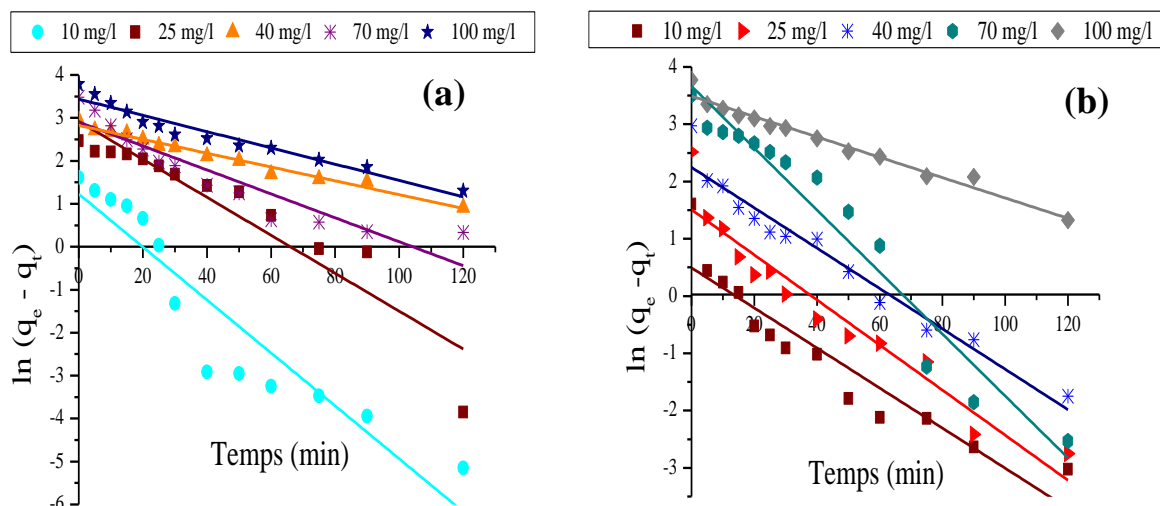
Les résultats montrent aussi que plus la concentration initiale de BM est élevée, plus le temps d'équilibre est long. Nous pouvons remarquer que la concentration de 10 mg/l, la réaction d'adsorption est équilibré après un temps d'environ 25 min, par contre pour la concentration 100 mg/l, le temps d'équilibre est 180 min.

#### V.3.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du BM par les adsorbant et de spécifier le mécanisme d'adsorption mis en jeu, les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont été modélisés par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticules.

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

Le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour les deux adsorbants sont regroupés par la figure V.8.



**Figure V.8 :** Modèle du pseudo-première ordre pour l'adsorption de BM sur (a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

Le tableau V.3 regroupe les paramètres de réaction pseudo-premiers ordre, calculés à partir des pentes  $\frac{-K_1}{2,303}$  et ordonnées à l'origine  $\ln q_e$ .

**Tableau V.3 :** Paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre

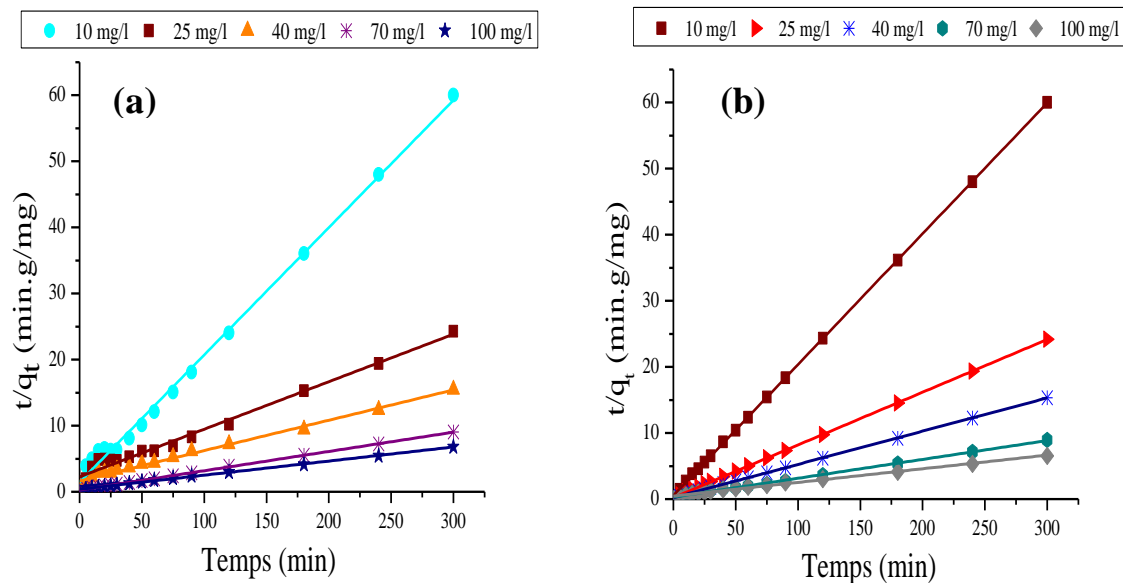
$C_0$ (BM) (mg/l)	AH <sub>TSN</sub>				AH <sub>DEBM</sub>			
	$q_{eexp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{eexp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
10	4,996	3,412	0,142	0,884	4,977	1,637	0,080	0,880
25	11,767	18,519	0,102	0,877	12,382	4,513	0,090	0,926
40	19,075	16,812	0,037	0,981	19,531	9,454	0,081	0,956
70	32,564	18,227	0,064	0,867	33,313	85,755	0,179	0,913
100	43,834	31,134	0,043	0,939	43,615	161,064	0,152	0,679

Les résultats de la modélisation des données expérimentales montrent que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption du colorant BM par les adsorbants AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>. En effet, la modélisation avec ce modèle ne présente pas une corrélation entre la capacité d'adsorption maximale expérimentale et celle calculée et les coefficients de

détermination sont très loin de l'unité. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne peut pas être appliqué pour décrire les résultats expérimentaux.

- **Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre**

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps pour les deux adsorbants sont regroupés dans la figure V.9.



**Figure V.9 :** Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM sur (a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

Le tableau V.4 regroupe les paramètres de modélisation pseudo-deuxième ordre, et les paramètres correspondants sont calculés à partir des pentes  $\frac{1}{q_e}$  et des ordonnées à l'origine

$$\frac{1}{K_2 q_e^2}$$

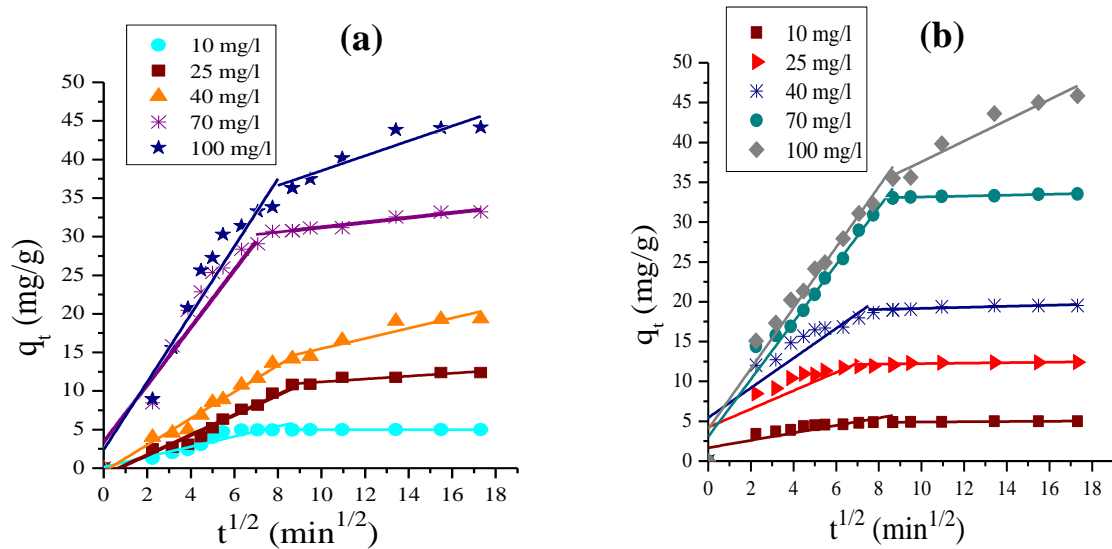
Tableau V.4 : Paramètres du modèle de pseudo-deuxième ordre

$C_0$ (BM) (mg/l)	AH <sub>TSN</sub>				AH <sub>DEBM</sub>			
	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
10	4,996	5,189	0,026	0,996	4,977	5,050	0,702	0,999
25	11,767	13,908	0,016	0,981	12,382	12,531	0,030	0,999
40	19,074	21,786	0,023	0,982	19,531	19,880	0,011	0,999
70	32,564	34,246	0,140	0,999	33,313	35,087	0,003	0,996
100	43,834	46,948	0,098	0,996	43,615	48,544	0,0009	0,991

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre montre que ce modèle décrit mieux les résultats expérimentaux. D'après la figure V.9, ce modèle est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du BM par AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> puisque les coefficients de corrélation  $R^2$  trouvés sont les plus élevés que ceux trouvés pour le modèle de pseudo-première ordre et sont très proches de l'unité ce qui confirme la linéarité des courbes moyennes. De même, et d'après le tableau V.4, les quantités d'adsorption déterminées  $q_e$  par ce modèle sont plus proches de celles trouvées expérimentalement  $q_{exp}$  pour les deux adsorbants étudiés.

- **Modèle de la diffusion Intraparticule**

Le tracé de  $q_t$  en fonction du  $t^{\frac{1}{2}}$  pour AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> sont regroupés par la figure V.10.



**Figure V.10 :** Application du modèle diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur  
(a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

La représentation graphique de  $q_t$  en fonction de  $t^{\frac{1}{2}}$  donne une droite dont la pente égale à la constante de vitesse de diffusion  $K_{int}$ .

La figure V.10 pour différentes concentrations initiales et pour les deux adsorbants ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe des matériaux qui ne diffuse pas dans les pores du matériau. *Ce* qui corrobore l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores) [5].

En conclusion, des trois modèles cinétiques, le modèle pseudo-deuxième ordre permet la meilleure description de la totalité des résultats expérimentaux.

Tableau V.5 : Constantes de modèle diffusion intraparticule

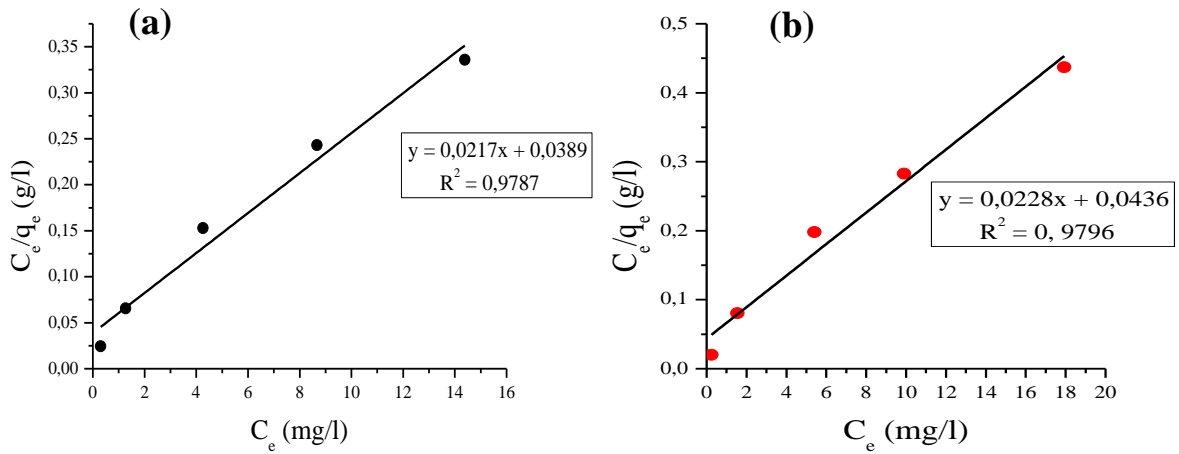
<i>Concentration initial (mg/l)</i>		<b>10</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>70</b>	<b>100</b>
<b>AH<sub>TSN</sub></b>	$K_{int1}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,658	1,298	1,718	3,719	4,389
	$X_{i1}$ (mg/g)	0,152	0,902	0,431	3,359	2,384
	$R^2_1$	0,909	0,966	0,9831	0,916	0,939
	$K_{int2}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,004	0,187	0,66	0,313	0,963
	$X_{i2}$ (mg/g)	4,942	9,307	8,887	28,083	28,921
	$R^2_2$	0,805	0,887	0,881	0,944	0,876
<b>AH<sub>DEBM</sub></b>	$K_{int1}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,468	1,151	1,869	3,599	3,805
	$X_{i1}$ (mg/g)	1,667	4,232	5,441	3,062	4,009
	$R^2_1$	0,722	0,708	0,795	0,972	0,967
	$K_{int2}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,016	0,029	0,066	0,0578	1,299
	$X_{i2}$ (mg/g)	4,746	11,939	18,507	32,571	24,592
	$R^2_2$	0,904	0,635	0,806	0,9606	0,9347

### V.3.5. Etude des isothermes d'adsorption

#### V.3.5.1. Modèle de Langmuir

La modélisation de l'isotherme de Langmuir à T = 25 °C est présente sur la figure V.11 et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.6.

En traçant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  on aura une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{b \cdot q_m}$

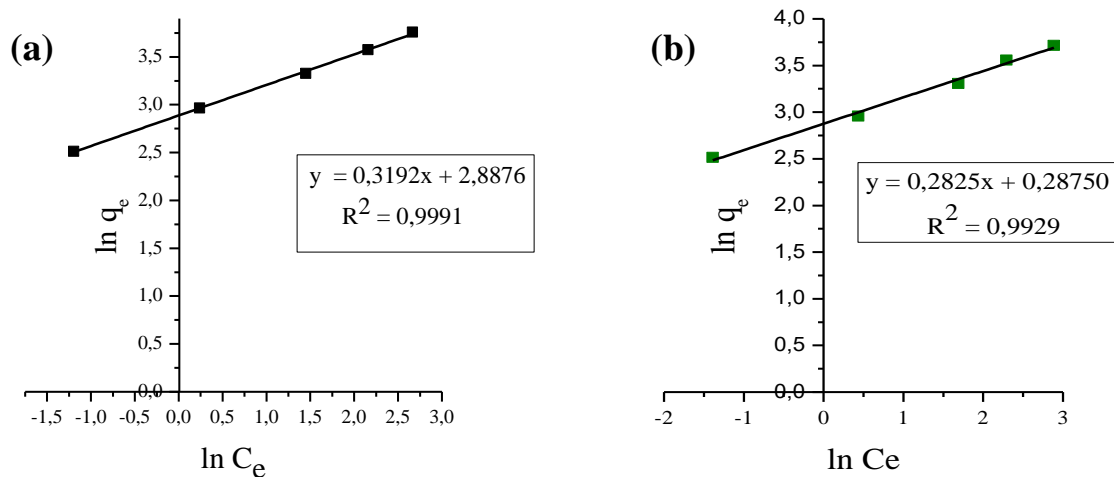


**Figure V.11** : Application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C : (a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

### V.3.5.2. Modèle de Freundlich

La modélisation de l'isotherme de Freundlich à  $T = 25$  °C est présente sur la figure V.12 et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.6.

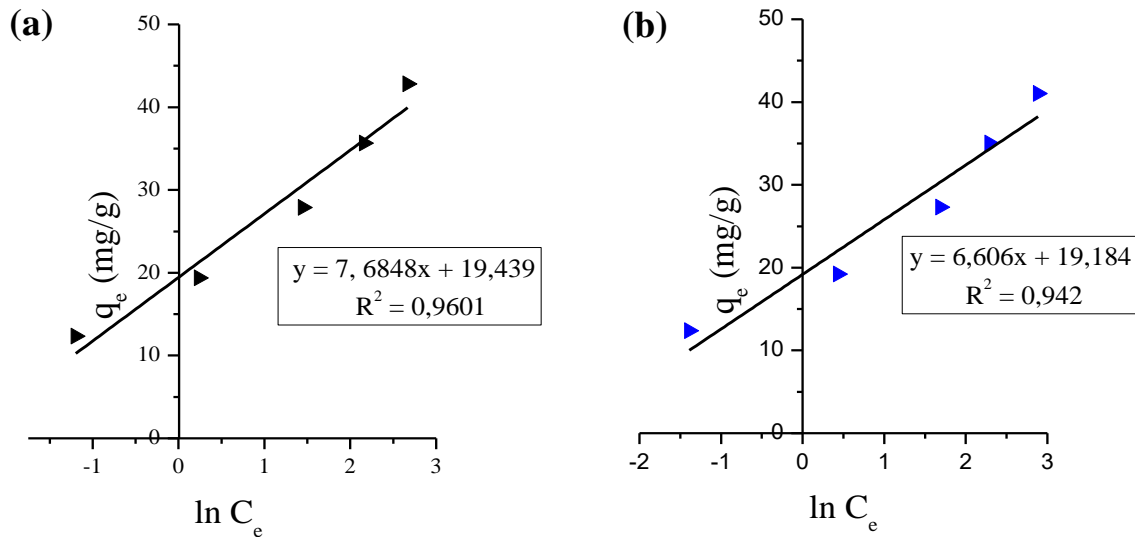
En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  on aura une droite de pente  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .



**Figure V.12** : Application d'isotherme d'adsorption de Freundlich à 25 °C, (a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

### V.3.5.3. Isotherme de Temkin

Pour le modèle de Temkin, nous avons tracé la droite  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  pour la détermination des constantes  $K_t$  et  $b_t$ . La figure V.13 présente l'application de l'isotherme de Temkin, on aura une droite de pente  $\frac{RT}{b_t}$  et l'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{RT}{b_t} \ln K_t$



**Figure V.13 :** Application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 25 °C, (a) AH<sub>TSN</sub> et (b) AH<sub>DEBM</sub>

Le tableau V.6 présente les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et de Temkin extrapolées à partir des équations de ces trois modèles. D'après le tableau V.6, on remarque que l'isotherme de Freundlich a la plus valeur élevée du coefficient de corrélation (0,99) par rapport aux isothermes de Langmuir (0,97) et Temkin (0,96 et 0,94), c'est à dire que l'isotherme de Freundlich décrit mieux le processus d'adsorption. Cela suggère que l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface des adsorbants AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> est une adsorption multicouche.

Les valeurs de  $1/n$  sont de 0,3192 pour AH<sub>TSN</sub> et 0,2825 pour AH<sub>DEBM</sub> ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable.

Les quantités adsorbées maximales  $q_m$  obtenues par le modèle de Langmuir respectivement du AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub> : 46,083 et 43,859 mg/g sont très proches de celles obtenues expérimentalement 45,86 et 44,17 mg/g, ainsi que les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1).

Tableau V.6 : Paramètres isothermes obtenus pour l'adsorption de BM sur AH<sub>TSN</sub> et AH<sub>DEBM</sub>

Adsorbant	isothermes	Paramètres	T = 25 °C
AH <sub>TSN</sub>	<i>Langmuir</i>	$R^2$	0,9787
		$K_L$ (l/mg)	0,0558
		$q_m$ (mg/g)	46,083
	<i>Freundlich</i>	$R^2$	0,9991
		$K_f$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>-(1/n)</sup> /g)	17,95
		$1/n$	0,3192
		$n$	3,133
	<i>Temkin</i>	$R^2$	0,9601
		$K_t$ (l/mg)	12,537
$b_t$		0,3223	
AH <sub>DEBM</sub>	<i>Langmuir</i>	$R^2$	0,9796
		$K_L$ (l/mg)	0,523
		$q_m$ (mg/g)	43,859
	<i>Freundlich</i>	$R^2$	0,9929
		$K_f$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>-(1/n)</sup> /g)	1, 333
		$1/n$	0,2825
		$n$	3,539
	<i>Temkin</i>	$R^2$	0,942
		$K_t$ (l/mg)	0,375
$b_t$		18,24	

# *Conclusion*

L'objectif de ce travail, consistait à valoriser et à régénérer les déchets lignocellulosiques par la préparation et la caractérisation des deux adsorbants ( $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ ) pour l'élimination d'un colorant cationique « le bleu de méthylène (BM) » par le procédé d'adsorption.

Le travail a été réalisé en trois parties principales : la première s'est focalisée sur les préparations des adsorbants à partir des déchets agricoles (TSN et  $DE_{BM}$ ) par plusieurs étapes physiques puis sa modification par le réacteur hydrothermal. En deuxième partie de différents adsorbants synthétisés ont été caractérisées. La troisième partie, concerne l'étude d'influence de certains paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la température de milieu et la concentration initiale, dans le but de déterminer les conditions optimales de l'adsorption de BM sur les  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$  et à la fin on fait l'étude de cinétique d'adsorption et l'étude des isothermes pour trois modèle : Langmuir, Freundlich et Temkin.

Le  $pH_{PZC}$  est de 6,81 pour  $AH_{TSN}$  et 6,64 pour  $AH_{DEBM}$ . Aux valeurs de  $pH > pH_{PZC}$ , la surface de nos adsorbants devient chargée négativement donc l'adsorption du BM (colorant basique) est favorable.

Nous avons remarqué qu'après l'étape de traitement thermique par le réacteur hydrothermal, les propriétés de ces adsorbants ont été améliorées. L'analyse par la spectroscopie IRTF a montré les groupements fonctionnels existant à la surface de l'adsorbant sont principalement les fonctions hydroxyle, méthyle et cétone, ces groupements jouent le rôle de sites d'adsorption.

D'après les résultats obtenus dans l'étude de processus d'adsorption de BM par  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ , nous pouvons conclure que :

- La quantité du BM adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants utilisée. Par contre le taux d'élimination du BM augmente avec l'augmentation de ce paramètre. La masse choisie comme optimum est égale à 0,1 g (dose de 0,2 g/l) pour  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ .
- Pour un pH de la solution entre 4 et 8, la capacité d'adsorption du BM passe de 12,41 à 12,44 mg/g pour  $AH_{TSN}$  et de 12,38 à 12,46 mg/g pour  $AH_{DEBM}$ , correspondant à une augmentation de pourcentage d'élimination de 99,30 à 99,52 % pour  $AH_{TSN}$  et de 99,10 à

99,65 % pour  $AH_{DEBM}$ , puis une légère diminution d'efficacité est observée au-delà de  $pH = 8$ .

- La température favorise légèrement la capacité de fixation de BM et le taux d'élimination par  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ , dans l'intervalle étudié (25- 45 °C).
- La concentration initiale de BM (de 10 à 100 mg/l) a un effet positif sur la capacité d'adsorption de BM et le taux d'élimination pour les deux adsorbants. Le temps d'équilibre est de 180 min pour  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ .
- Le modèle de pseudo-deuxième ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques pour les deux adsorbants.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption pour les deux adsorbants, et la capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est 46,083 et 43,859 mg/g respectivement pour  $AH_{TSN}$  et  $AH_{DEBM}$ .

A la fin on peut dire l'utilisation de ce genre de matériau lignocellulosique pour la dépollution des eaux colorées avec le BM est économique avec une capacité d'adsorption est non négligeable.

Et comme perspective :

- Nous pouvons étudier la composition des trois produits (gaz, char, huile) de la réaction hydrothermale de ces déchets, pour une éventuelle utilisation, par exemple : valorisation énergétique ;
- Faire une activation chimique avant ou en cours de la réaction hydrothermale ;
- Faire une étude de bilan de matière de cette réaction pour des déchets lignocellulosiques.

# *Références bibliographiques*

- [1] Meroufel-Zenasni, B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [2] Crini, G., Montiel, A., Badot, P. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Franche-Comté.
- [3] Benamraoui, F. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université de Setif
- [4] Crini, G., Badot, P. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Ed : Press universitaire de Franche-Comté, Besançon.353 p.
- [5] Renault, F. (2010). Développement et évaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de doctorat. Université de Besançon.
- [6] Mckay, G. (1995). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. CRC press.
- [7] Gbamele, K., Atheba, G., Dongui, B., Drogui, P., Robert, D., Kra, D., Trokourey, A. (2016). Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco. Afrique Science, 12(5), 229-245.
- [8] Sun, L., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M. (2020). Définition de l'adsorption ; Adsorption - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. J2730 v2.
- [9] Tizaoui, K. (2019). Elimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains CET de Saf-Saf. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.
- [10] Hayati, B., Maleki, A., Najafi, F., Daraei, H., Gharibi, F., Mckay, G. (2017). Journal of Molecular liquids. 237, 428-43.
- [11] Ayaz, A. (2022). Physisorption vs. Chemisorption : The Two Adsorptions. URL : <https://psiberg.com/physisorption-vs-chemisorption>.

- [12] Ladjal, N. (2013). Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Thèse de doctorat. Université de M'sila.
- [13] Cook, D., Newcombe, G., Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), 1325-1333.
- [14] Bernou, A., Boucendala, M. (2015). Essai de traitement des effluents d'huileries d'olives par l'adsorption et combinaison avec le procédé Fenton. Mémoire de master. Université de Bouira.
- [15] Calvet, R. (2003). Le sol : propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales. France Agricole Editions.
- [16] Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- [17] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [18] Hamzaoui, S. (2017). Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Biskra.
- [19] Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2001). Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental technology*, 22(6), 721-729.
- [20] Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [21] Aksu, Z. (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process biochemistry*, 38(1), 89-99.
- [22] Abbas, F., Bouhamou, F., Ouazine, L. (2021). Modélisation de la capacité d'adsorption des colorants par la méthode du plan d'expériences. Thèse de doctorat. Université de Adrar.

- [23] Traiki, C. (2021). Elimination d'un colorant par adsorption sur l'amidon. Mémoire de master. Université de Bordj Bou Arréridj.
- [24] Ahmad, M., Rahman, N. K. (2011). Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 154-161.
- [25] Khammi, S., Rezane, K. (2016). Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes). Mémoire de master. Université de Oum El Bouaghi.
- [26] Leghlam, S. (2019). Etude comparative de l'adsorption de phénol sur le charbon actif et l'amidon. Mémoire de master. Université de Bordj Bou Arréridj.
- [27] Dahou, A., Hala, N., Ouazine, L. (2021). Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage. Thèse de doctorat. Université de Adrar.
- [28] Djemah, A., Ouadi Merabet, L. (2016). Valorisation des déchets des épluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène. Mémoire de master. Université de Bouira.
- [29] Boubidi, B., Chibane, M., Bendada, A. (2021). Adsorption d'un colorant bleu de methylene en solution aqueuse, sur des bioadsorbants issus de déchets agricoles (Ecorces D'orange–Noyaux de Dattes). Mémoire de master. Université de Oum El Bouaghi.
- [30] Chauveau, R. (2014). Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [31] Bouziane, N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de master. Université de Constantine.
- [32] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.

- [33] Bahnes, Z. Activation des noyaux des jujubes pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.
- [34] Boulkrah, H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de master. Université de Skikda.
- [35] Daoud, M., Benturki, O. (2014). Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. *Revue des Energies Renouvelables*, 14, 155-162.
- [36] Sing, K. S. (2013). Assessment of surface area by gas adsorption. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2, 237-268.
- [37] Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y. G., Lin, L. C. (2019). Surface area determination of porous materials using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method: limitations and improvements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), 20195-20209.
- [38] Babaa, M. R. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy-1.
- [39] Gbamele, K. S., Atheba, G. P., Dongui, B. K., Drogui, P., Didier, R., Kra, D. O. (2016). Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco. *Afrique Science*, 12(5), 229-245.
- [40] Balarak, D., Kord Mostafapour, F., Azarpira, H., & Joghataei, A. (2017). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of ampicilin unto montmorillonite nanoparticles. *Past name: British Journal of Pharmaceutical Research*, Past ISSN : 2231-2919, 1-9.
- [41] Clause, M. (2003). Étude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. Thèse de doctorat. Conservatoire National Des Arts et Métiers CNAM.
- [42] Derbal, N. K. A. (2017). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels. Thèse du doctorat.
- [43] Pino, G. H., De Mesquita, L. M. S., Torem, M. L., Pinto, G. A. S. (2006). Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals engineering*, 19(5), 380-387.

- [44] Park, D., Lim, S. R., Yun, Y. S., Park, J. M. (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, 70(2), 298-305.
- [45] Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2006). Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 171-179.
- [46] Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. L. (2008). Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 499-506.
- [47] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: à review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- [48] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 473-482.
- [49] Franca, A. S., Oliveira, L. S., Ferreira, M. E. (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 249(1), 267-272.
- [50] Unuabonah, E. I., Adie, G. U., Onah, L. O., & Adeyemi, O. G. (2009). Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted *Carica papaya* seeds. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 567-579.
- [51] Ncibi, M. C., Hamissa, A. B., Fathallah, A., Kortas, M. H., Baklouti, T., Mahjoub, B., Seffen, M. (2009). Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 1050-1055.
- [52] Bhatnagar, A., Minocha, A. K. (2010). Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(2), 544-548.
- [53] Wasewar, K. L., Atif, M., Prasad, B., Mishra, I. M. (2009). Batch adsorption of zinc on tea factory waste. *Desalination*, 244(1-3), 66-71.
- [54] Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., Das, S. K. (2009). The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of hazardous materials*, 163(2-3), 1254-1264.

- [55] Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat. Université de Besançon.
- [56] Mogni, A. (2015). Fractionnement des complexes lignine-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion bi-vis et séparation chromatographique. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- [57] Ben Jmeaa, A. (2019). Élaboration, procédé et caractérisation des composites renforcés avec haute teneur en fibre de cellulose. Thèse de doctorat. Université de Québec.
- [58] Tran, H. N., Nguyen, H. C., Woo, S. H., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. P. (2019). Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents : a comprehensive and critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(23), 2155-2219.
- [59] Saratale, G. D., Oh, S. E. (2012). Lignocellulosics to ethanol : The future of the chemical and energy industry. *African Journal of Biotechnology*, 11(5), 1002-1013.
- [60] Boussarsar, H. (2008). Application de Traitements Thermique et Enzymatique de Solubilisation et Saccharification de la Fraction Hemicellulosique en Vue de la Valorisation de la Bagasse de Canne à Sucre. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne Ardenne.
- [61] O'donohue, M. J. (2008). La production de carburants à partir de biomasse lignocellulosique par voie biologique: état de l'art et perspectives. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 15(3), 172-177.
- [62] Alizouaoui, Z, A., Mahchouche, W. (2019). Application des coproduits naturels à la dépollution des eaux. Thèse de doctorat. Université de M'Sila.
- [63] Thiebaud-Roux, S. (1995). Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveaux matériaux). Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse.
- [64] Bendjelloul, M. (2012). Optimisation des performances d'adsorption de déchets lignocellulosiques par prétraitement et modification chimiques. Mémoire de Magister. Université de Mostaganem.

- [65] Roberts, E. J., Rowland, S. P. (1973). Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton. *Environmental science technology*, 7(6), 552-555.
- [66] Larbi, K. (2019). Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.
- [67] Banoub, J., Delmas, M. (2003). Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry*, 38(8), 900-903.
- [68] Fiset, J., Blais, J., Ben Cheikh, R., Tyagi, R. (2000). Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 13(3), 325-349.
- [69] Martin-Dupont, F., Gloaguen, V., Granet, R., Guilloton, M., Morvan, H., Krausz, P., (2002). Essai de valorisation d'un coproduit de la filière bois : Etude des capacités de fixation de métaux lourds par les écorces. Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles. France.
- [70] Hu, L., Adeyiga, A., Greer, T., Miamee, E., (2002). Removal of metal ions from wastewater with roadside tree leaves. *Chemical engineering communications*, 189(12), 1587-1597.
- [71] Louragini, D. (2016). Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois. Thèse de doctorat. École de technologie supérieure.
- [72] Nasuha, N., Hameed, B. H., Din, A. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 126-132.
- [73] Han, X., Wang, W., Ma, X. (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 1-8.
- [74] Daoud, M., Benturki, O. (2014). Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. *Revue des Energies Renouvelables*, 14, 155-162.

- [75] Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F. (2016). Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]. *J. Mater. Environ. Sci*, 7, 9-17.
- [76] Bendjelloul, M. (2002). Conception d'absorbants à propriétés de surface modulable par combinaison de procédés de modifications chimiques et d'activation. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.
- [77] Sifoun, N., Abbas, M., Yeddou, A. R., Nouri, L., Nadjemi, B. (2018). Removal in batch mode experiment of Methylene Blue onto trimming Wood of Orange Tree Equilibrium and Kinetics Studies. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 4(1).
- [78] SAW, T. (2019). Elimination du violet du bromocresol en solution aqueuse par biosorption sur une biomasse tropicale : la sciure du triplochitonscleroxydon (ayous). *Larhyss Journal*, (39), 59-76.
- [79] Sifoun, N., Yeddou, A. R., Nouri, L. H., Chergui, A., Nadjemi, B. (2020). Kinetic and thermodynamic studies of methylene blue adsorption on sorghum stems. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 6(3).
- [80] Toumi, K, H. (2021). Valorisation des déchets agricoles des tourteaux d'olives algériens par adsorption de polluants organiques: étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Setif
- [81] Metoule, N., Terence, C. (2019). Etude d'un procédé hydrothermal dédié aux traitements des déchets amiantés. Thèse de doctorat. Université de Marseille.
- [82] Wertz, J. (2016). Prétraitements de la biomasse lignocellulosique. *ValBiom.*, 1-58.
- [83] Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B., Ramakrishnan, S. (2011). Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass : a review. *Enzyme research*.
- [84] Boussarsar, H. (2008). Application de Traitements Thermique et Enzymatique de Solubilisation et Saccharification de la Fraction Hemicellulosique en Vue de la Valorisation de la Bagasse de Canne à Sucre. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne Ardenne.

- [85] Anna, M., Raspolli, G. (2011). Biomass pretreatment: separation of cellulose, hemicellulose and lignin. Existing technologies and perspectives, University of Pisa, Department of Chemistry and Industrial Chemistry, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa, Italy.
- [86] Siqueira Castro, J., Assemany, P., de Oliveira Carneiro, A. C., Ferreira, J., de Jesus Júnior, M. M., de Ávila Rodrigues, F., Calijuri, M. L. (2021). Hydrothermal carbonization of microalgae biomass produced in agro-industrial effluent: Products, characterization and applications. *Science of The Total Environment*, 768, 144480.
- [87] Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.
- [88] Reza, M., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl. Bioenergy*, 1(1), 11-29.
- [89] Funke, A., Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177.
- [90] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 96(6), 673-686.
- [91] Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S., Ab Rahim, M. H., Park, J. W., Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and bioenergy*, 130, 105384.
- [92] Zhang, K., Zhao, Q., Tao, Z., Chen, J. (2013). Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance. *Nano Research*, 6(1), 38-46.
- [93] Ahmed Khan, T., Kim, H. J., Gupta, A., Jamari, S., Jose, R. (2019). Synthesis and characterization of carbon microspheres from rubber wood by hydrothermal carbonization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(5), 1374-1383.

- [94] Ndiaye, F. (2008). Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone recherche des conditions optimales de fonctionnement Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [95] Ying, G., Chen, H., Jun, W., Tao, S., Hai-Ping, Y., Xian-Hua, W. (2011). Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(12), 893-900.
- [96] Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy and Fuels*, 25(4), 1802-1810.
- [97] Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fuertes, A. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sup>2</sup> : Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3152-3159.
- [98] Erlach, B., Harder, B., Tsatsaronis, G. (2012). Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy*, 45(1), 329-338.
- [99] Bui, N., Rataboul, F., Essayem, N. (2013, May). Catalyseur acide à base d'épicéa pyrolysé et sulfoné : préparation, caractérisation et performances catalytiques en conditions hydrothermales. In GECAT.
- [100] Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 551-556.
- [101] Smith, A., Singh, S., Ross, A. (2016). Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel*, 169, 135-145.
- [102] Jeder, A. (2017). Matériaux carbonés par voie hydrothermale à partir de noyaux d'olive: étude du procédé, caractérisation des produits et applications Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [103] Zoes, V., Dinél, H., Pare, T., Jaouich, A. (2001). Growth substrates made from duck excreta enriched wood shavings and source-separated municipal solid waste compost and separates: physical and chemical characteristics. *Bioresource technology*, 78(1), 21-30.

- [104] Reffas, A. (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat. Université de Constantine.
- [105] Berrazoum, A. (2019). Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées. Thèse de doctorat. Université de MASCARA.
- [106] Bolotin, P., Baranovsky, S., Evstigneev, M. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3), 693-697.
- [107] Cenens, J., Schoonheydt, R. (1988). Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 214-224.
- [108] Huang, F., Chen, L., Wang, H., Yan, Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 250-256.
- [109] Wilson, T. (1907). On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *The Journal of experimental medicine*, 9(6), 645.
- [110] Sbai, G., Oukili, K., Loukili, M. (2016). Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 16(2), 272.
- [111] Camut, A. (2009). Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels. Thèse de doctorat. Université de Henri Poincaré.
- [112] Aziri, S., Mouri, N., Berkane, N., Meziane, S. (2016). Élimination des ions Fe (II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus. *Journal of Materials, Processes and Environment*, 2335-1020
- [113] Collet, T. (2016). La spectroscopie infrarouge. *Photoniques*, (82), 39-42.

- [114] Abdelali, G., Charlotte, H., Abdelmalek, C., Réda, Y. A., Ammar, S., Boubekeur, N. (2019). Adsorptive removal of methylene blue by low cost agricultural waste : Degla beida Dates Stones in a fixed-bed dynamic column. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 23(1), 74-81.
- [115] Fernandez Ibanez, E. (2003). Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel.
- [116] Tang, M., Bacon, R. (1964). Carbonization of cellulose fibers I. Low temperature pyrolysis. *Carbon*, 2(3), 211-220.
- [117] Bulut, Y., Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
- [118] Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X. (2006). Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4), 735-743.
- [119] Kifuani, K. M., Mayeko, A., Vesituluta, P., Lopaka, B., Bakambo, G., Mavinga, B., Lunguya, J. (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(1), 558-575.
- [120] Salleh, M., Mahmoud, D., Karim, W., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- [121] Al-Qodah, Z. (2000). Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water research*, 34(17), 4295-4303.
- [122] Annadurai, G., Ling, L., Lee, J. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of hazardous materials*, 152(1), 337-346.
- [123] Fayoud, N., Younssi, S. A., Tahiri, S., Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 6(11), 3295-3306.

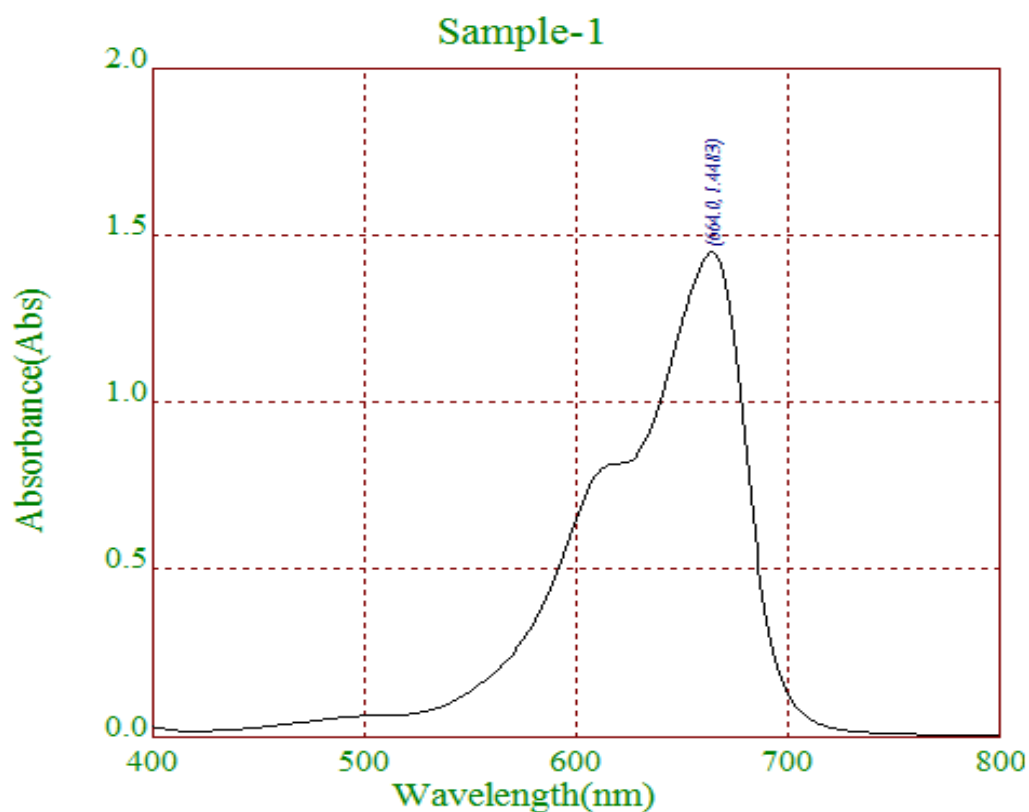
## Annexe 1

### la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Le tableau suivant représente les concentrations des solutions filles et l'absorbance de chaque solution :

**Tableau 1** : Concentrations des solutions filles et ces absorbances

<i>N° solution</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>C<sub>2</sub> (mg/l)</i>	20	15	10	5	1	0,5	0,25	0,1	0,01
<i>V<sub>1</sub> (ml)</i>	33,33	37,5	33,33	25	10	25	25	20	5
<i>Absorbance</i>	2,522	2,013	1,2905	0,621	0,134	0,079	0,045	0,026	0,003



**Figure 1** : Longueur d'onde maximale de la solution de BM étudié

## Annexe 2

Les pièces de réacteur :



**Figure 2 :** (a) Couverture, (b) Récipient en téflon



**Figure 3 :** (c) Serrure avec détecteur de pression, (d) Un pot d'innox

Annexe 3

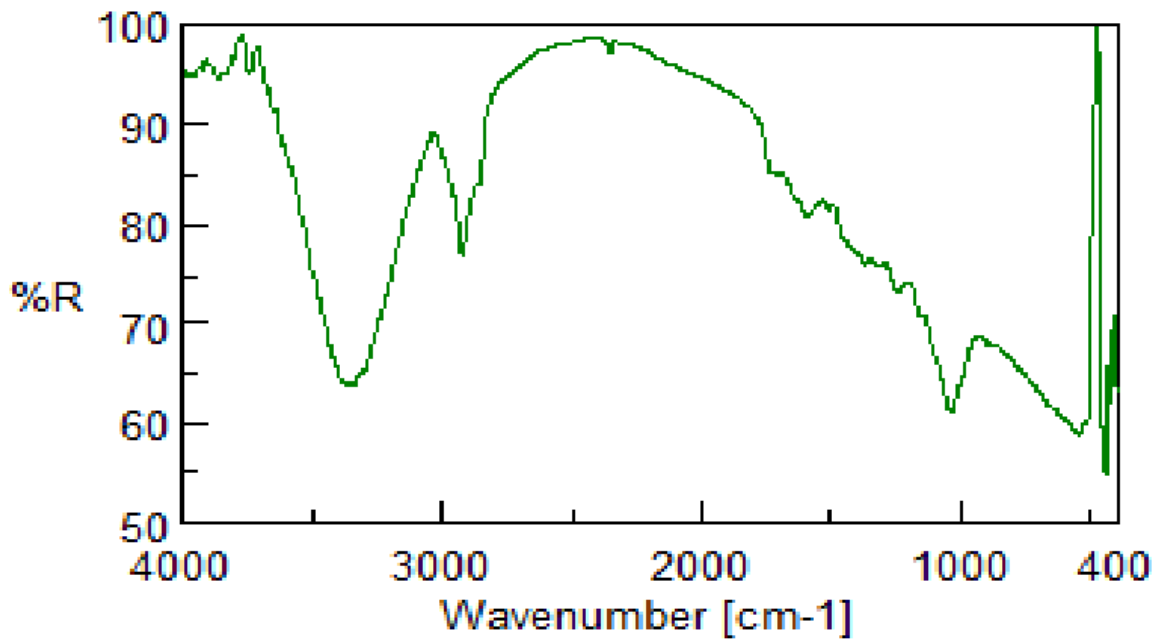


Figure 4 : Spectre IRTF de TSN

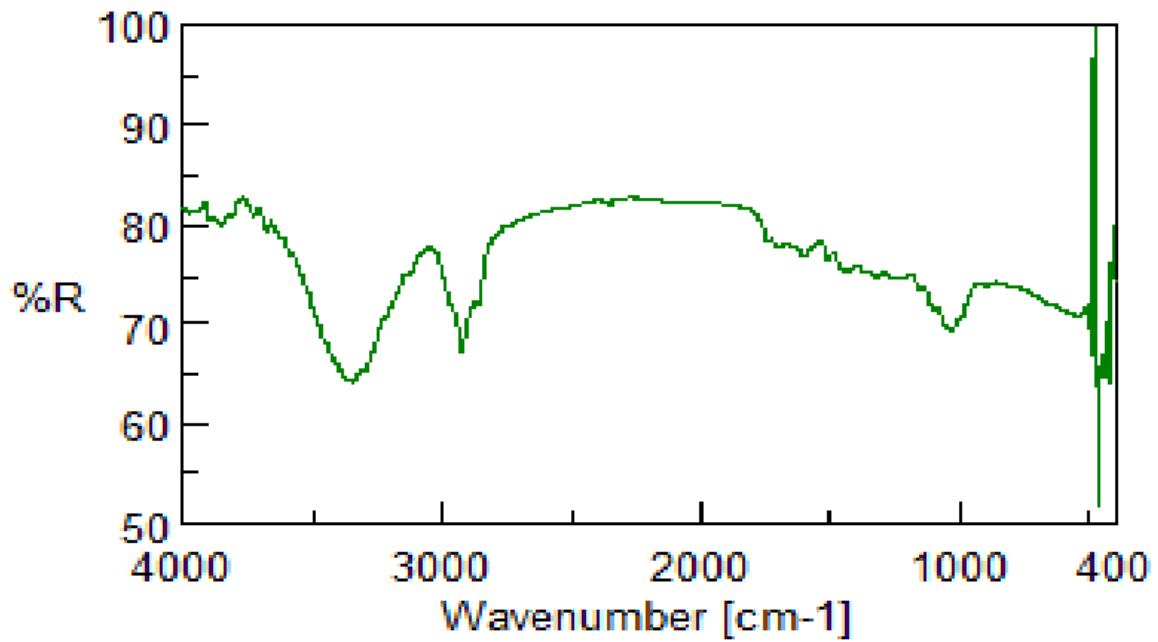
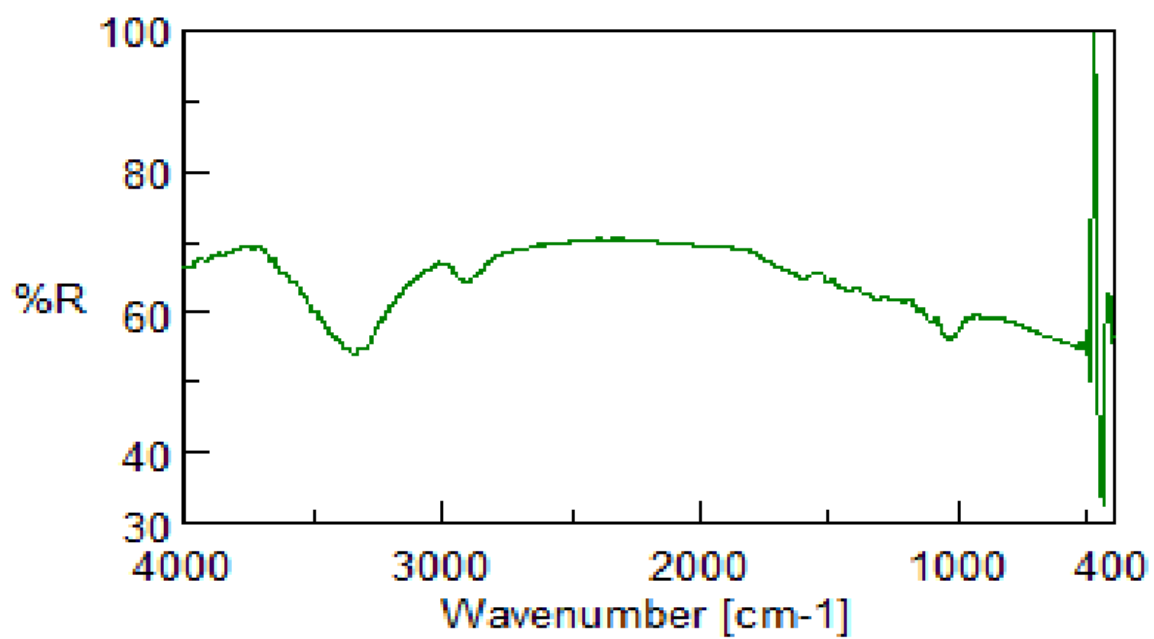


Figure 5 : Spectre IRTF de AH<sub>TSN</sub>



**Figure 6** : Spectre IRTF de AH<sub>D</sub>