



Département de Génie de l'Eau

Rapport de soutenance

En vue de l'obtention du diplôme

de Master professionnel en :

Génie de l'eau

Thème :

**Elimination de bleu de méthylène par un hydrochar :
Etude cinétique et d'isotherme**

Réalisé par :

ADERKICHI Zineddine

Encadré par :

M^{me} SIFOUN Naima

MCB / Institut de Technologie

Examiné par :

M^{me} BETTAYEB Souhila

MAA / Institut de Technologie

Président de jury

M^{me} HAMIDOUCHE Sabiha

MCB / Institut de Technologie

Examinatrice

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 laboratoire de Génie des Procédés à l'Institut de Technologie de l'Université de Bouira, sous l'encadrement de Madame SIFOUN Naima, Maître de conférences classe B à l'Université de Bouira. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son encadrement précieux, son aide inestimable et son soutien constant. Ses conseils avisés et son expertise ont été essentiels à l'accomplissement de ce projet de fin d'études. Sans son savoir-faire et son expérience, ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Je tiens à remercier chaleureusement tout le personnel administratif, ainsi que les techniciens et ingénieurs de l'Institut de Technologie, en particulier Madame Houria, pour son aide précieuse, sa disponibilité, sa gentillesse et son soutien moral.

Un grand merci à Madame DAIRI Nassima, Maître assistante classe A à l'Université de Bouira, pour ses conseils judicieux et ses encouragements tout au long de cette recherche.

Je suis profondément reconnaissant envers ma famille pour leur soutien inconditionnel et leur aide inestimable, sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.

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

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma famille : mon père et ma mère

À ma sœur

À mes amis

Résumé

Cette étude explore le potentiel des épluchures de pommes de terre carbonisées hydrothermiquement (H_{EPT}) comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. L'adsorbant testé (H_{EPT}), a fait l'objet de différentes caractérisations telles que : Spectroscopie infrarouge (IRTF), pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) et diffraction des rayons X (DRX). L'effet de différents paramètres d'adsorption comme : la dose d'adsorbant, le pH de solution et la température ont été étudié, ainsi l'étude de cinétique d'adsorption et des isothermes ont été faite. Les données cinétiques révélaient que l'adsorption du BM par H_{EPT} suit le modèle de pseudo deuxième ordre pour toutes les concentrations initiales en colorant. Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre a mieux ajusté les données. Le modèle de Freundlich a mieux décrit l'isotherme d'adsorption, et une capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir égale à 22,32 mg/g.

Mots clés : Adsorption, Épluchures de pommes de terre, Carbonisation hydrothermique, Bleu de méthylène, Cinétique, Isothermes,

Abstract

This study explores the potential of hydrothermally carbonized potato peel waste (H_{EPT}) as an adsorbent for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The tested adsorbent (H_{EPT}) underwent various characterizations such as infrared spectroscopy (FTIR), point of zero charge pH (pH_{PZC}), and X-ray diffraction (XRD). The effect of different adsorption parameters like adsorbent dose, solution pH, and temperature were studied, along with adsorption kinetics and isotherm studies. Kinetic data revealed that the adsorption of MB by H_{EPT} follows the pseudo-second-order model for all initial dye concentrations. The pseudo-second order kinetic model fitted the data better. The Freundlich model better described the adsorption isotherm, with a maximum adsorption capacity determined by the Langmuir model equal to 22.32 mg/g.

Keywords : Adsorption, Potato peel waste, Hydrothermal carbonization, Methylene blue, kinetics, Adsorption modeling, isotherms

ملخص

تستكشف هذه الدراسة إمكانية استخدام قشور البطاطا المعدلة فيزيائياً بواسطة مفاعل حراري مائي (H_{EPT}) كمادة ماصة لإزالة الميثيلين الأزرق (BM) من المحاليل المائية. خضعت المادة الماصة المختبرة (H_{EPT}) لمختلف التحليلات مثل: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، نقطة الصفر للشحنة (pH_{PZC})، وحيود الأشعة السينية (XRD). تم دراسة تأثير مختلف العوامل مثل جرعة المادة الماصة، درجة حموضة المحلول، ودرجة الحرارة، بالإضافة إلى دراسة حركية الامتصاص والإزوتيرم. كشفت البيانات الحركية أن امتصاص الميثيلين الأزرق بواسطة H_{EPT} يتبع نموذج المرتبة الثانية الزائف لجميع تراكيز الصبغة الابتدائية. كان نموذج الحركية من المرتبة الثانية الزائف الأنسب للبيانات. وُجد أن نموذج فرنديش هو الأفضل لوصف إيزوتيرم الامتصاص، وتم تحديد أقصى قدرة امتصاص بواسطة نموذج لانجمير بقيمة 22.32 ملغ/غ.

الكلمات المفتاحية : امتزاز، قشور البطاطا، مفاعل حراري مائي، الأزرق الميثيلين، السيناتيكيا للامتزاز، النمذجة الامتزاز، الأيزوتيرمات الامتزاز

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Listes des tableaux

Nomenclature

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION..... 3

I.2. BIOMASSE 3

I.2.1. DEFINITION ET ORIGINE DE LA BIOMASSE 3

I.2.2. COMPOSANTS DE LA BIOMASSE..... 4

I.2.2.1. Cellulose..... 5

I.2.2.2. Hémicelluloses 5

I.2.2.3. Lignine..... 6

I.2.2.4. Protéines..... 7

I.3. CARBONISATION HYDROTHERMALE..... 8

I.3.1. HISTORIQUE..... 8

I.3.2. DEFINITION..... 8

I.3.3. REACTEUR HYDROTHERMAL 9

I.3.4. PRODUITS ISSUS DE LA CARBONISATION HYDROTHERMALE 10

I.3.4.1. Produitsolide (hydrochar) 11

I.3.4.2. <i>Produit liquide</i>	12
I.3.4.3. <i>Produit gazeux</i>	13
I.3.5. EFFET DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR L’HTC	13
I.3.5.1. <i>Effet de la nature et la composition de la biomasse</i>	13
I.3.5.2. <i>Effet du rapport massique ‘biomasse/eau’</i>	14
I.3.5.3. <i>Effet de la température</i>	14
I.3.5.4. <i>Effet du temps de réaction</i>	14
I.3.5.5. <i>Effet de la pression</i>	14
I.3.6. AUTRES PROCEDES HYDROTHERMAUX.....	15
a) <i>Gazéification Hydrothermale (HTG)</i>	15
b) <i>Liquéfaction Hydrothermale (HTL)</i>	15
I.4. ADSORPTION	16
I.4.1. DEFINITION	16
I.4.2. ELIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION	17
I.4.2.1. <i>Définition d’un colorant</i>	17
I.4.2.2. <i>Classification des colorants</i>	17
I.4.2.3. <i>Traitement des colorants</i>	18
I.4.3. ELIMINATION DES COLORANTS PAR ADSORPTION SUR DE LA BIOMASSE (NATURELLE OU MODIFIEE) : TRAVAUX ANTERIEURS	18
I.5. CONCLUSION.....	21

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1. INTRODUCTION.....	22
II.2. PREPARATION DE L’ADSORBANT.....	22
II.2.2. CARBONISATION HYDROTHERMALE : APPAREIL ET PROCEDURE	23
II.3. CARACTERISATION DE L’ADSORBANT.....	25
II.3.1. pH DE POINT DE CHARGE NULLE (pH _{PZC}).....	25
II.3.2. SPECTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORME DE FOURIER (IRTF)	26
II.3.3. DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX).....	27

II.4. ADSORBAT ETUDIE	28
II.4.1. PREPARATION DES SOLUTIONS DE BM.....	28
II.4.2. COURBE D'ETALONNAGE.....	28
II.5. ETUDE D'ADSORPTION	31
II.5.1. OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	31
II.5.1.1. Effet de la dose de l'adsorbant	31
II.5.1.2. Effet du pH.....	31
II.5.1.3. Effet de la température.....	32
II.5.2. MODELISATION D'ADSORPTION	32
II.5.2.1. Cinétique d'adsorption	32
II.5.2.2. Isotherme d'adsorption.....	34
II.6. CONCLUSION	35

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. INTRODUCTION	36
III.2. CARACTERISATION DE L'ADSORBANT	36
III.2.1. DETERMINATION DU pH_{PZC}	36
III.2.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF)	37
III.2.3. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	39
III.3. OPTIMISATION DES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	40
III.3.1. EFFET DE LA DOSE DE L'ADSORBANT.....	40
III.3.2. EFFET DU PH.....	41
III.3.3. EFFET DE LA TEMPERATURE	42
III.4. MODELISATION D'ADSORPTION	43
III.4.1. CINETIQUE D'ADSORPTION	43
III.4.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	44
III.4.1.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre	45
III.4.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	47
III.4.2. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	48

<i>III.4.2.1. Modèle de Langmuir</i>	48
<i>III.4.2.2. Modèle de Freundlich</i>	49
<i>III.4.2.2. Modèle de Temkin</i>	50
III.5. CONCLUSION	51
CONCLUSION GENERALE	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Chapitre I

<i>Figure I.1:</i> Types de biomasse	4
<i>Figure I.2:</i> Biopolymères de la biomasse lignocellulosique	4
<i>Figure I.3:</i> Cellobiose, motif de répétition de la cellulose	5
<i>Figure I.4:</i> Unités monomériques composant les hémicelluloses	6
<i>Figure I.5:</i> Structure de lignine	6
<i>Figure I.6:</i> Acides aminés	7
<i>Figure I.7:</i> Structure d'un triglycéride (R, R', R" chaînes carbonées aliphatiques)	7
<i>Figure I.8:</i> Structure du réacteur de carbonisation hydrothermale	10
<i>Figure I.9:</i> Produits issus du HTC	11
<i>Figure I.10:</i> Schéma du procédé HTC	12
<i>Figure I.11:</i> Schéma du mécanisme d'adsorption	17

Chapitre II

<i>Figure II.1 :</i> Granulat obtenu après le tamisage (entre 0,5 et 1 mm) Erreur ! Signet non défini.	
<i>Figure II.2 :</i> Séchage des épluchures de pomme de terre dans l'étuve (105 °C)..... Erreur ! Signet non défini.	
<i>Figure II.3:</i> Réacteur hydrothermal utilisé.....	23
<i>Figure II.4:</i> Adsorbant élaboré 'H _{EPT} '	24
<i>Figure II.5:</i> Différentes étapes suivies pour la préparation d'H _{EPT}	25
<i>Figure II.6 :</i> Spectrophotomètre IRTF.....	27
<i>Figure II.7:</i> Diffractomètre DRX	28
<i>Figure II.8 :</i> Spectrophotomètre UV-visible utilisé.....	29
<i>Figure II.9 :</i> Courbe d'étalonnage.....	30

Chapitre III

<i>Figure III.1:</i> Détermination de pH de point de charge nulle de H _{EPT}	36
<i>Figure III.2:</i> Spectres IRTF de EPT et H _{EPT}	37
<i>Figure III.3:</i> Diffractogrammes donnés par DRX de H _{EPT} et EPT	39
<i>Figure III.4:</i> Effet de la dose de H _{EPT} sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination du BM (b)	40
<i>Figure III.5:</i> Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination du BM (b)	41

Liste des figures

Figure III.6: Effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination (b).....	42
Figure III.7: Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination (b) de BM par H _{EPT}	43
Figure III.8: Modèle du pseudo-première ordre pour l'adsorption de BM sur H _{EPT}	44
Figure III.9: Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM sur H _{EPT}	46
Figure III.10: Application du modèle diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur H _{EPT}	47
Figure III.11: Isothermes d'adsorption du BM par H _{EPT} à 25 °C	48
Figure III.12: Application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C	49
Figure III.13: Application d'isotherme d'adsorption de Freundlich à 25 °C	49
Figure III.14: Application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 25 °C.....	50

Chapitre I

Tableau I.1 :Tableau comparatif des procédés hydrothermaux. 15

Chapitre II

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physico-chimique du BM 28

Tableau II.2 : Principaux modèles d'isothermes 35

Chapitre III

Tableau III.1 : Principales bandes d'absorption IR avec leurs groupements attribués de :
EPT et H_{EPT}..... 38

Tableau III.2: Paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre..... 45

Tableau III 3: Paramètres du modèle de pseudo-deuxième ordre 46

Tableau III.4: Constantes de modèle diffusion intraparticulaire 47

Tableau III.5: Paramètres isothermes obtenus pour l'adsorption de BM sur H_{EPT} à 25°C . 50

Nomenclature

BM : Bleu de méthylène

b_t : La constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption

C : Constante (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de BM (mg/L)

C_e : Concentration de BM à temps d'équilibre (mg/L) ;

C_t : Concentration de BM à l'instant t (mg/L) ;

EPT : Epluchure de pomme de terre

H_{EPT} : Adsorbant après réaction Hydrothermale issu de l'EPT

HTC: Hydrothermal Carbonization

HTG : Hydrothermal Gasification

HTL: Hydrothermal Liquefaction

k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

k_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg/min).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{-(1/n)}/\text{g}$)

k_{int} : Constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$)

K_L : Constante de Langmuir liée à l'affinité entre un adsorbant et adsorbé (L/mg)

K_T : Constante d'équilibre de Temkin (L/mg)

m_{ad} : Masse de l'adsorbant (g).

pH_{PZC} : pH Point of Zero Charge

q_e : Capacité d'adsorption de BM à temps d'équilibre (mg/g) ;

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

q_m : La capacité maximale d'adsorption d'une monocouche saturée d'un adsorbant

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_t : Capacité d'adsorption de BM à l'instant t (mg/g) ;

R : Constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

T : Température absolue (K)

V : Volume de la solution de BM (L) ;

V_{ag} : Vitesse d'agitation

Φ : Diamètre de particule (mm)

Introduction générale

L'utilisation de la biomasse comme ressource renouvelable pour la production de matériaux adsorbants a éveillé un intérêt croissant en raison de ses avantages environnementaux et économiques. Parmi les méthodes de conversion de la biomasse en adsorbant, la carbonisation hydrothermale se distingue comme un procédé efficace pour la convertir en matériaux carbonés très applicable en traitement des effluents liquides.

Ce mémoire vise à contribuer à la valorisation d'un déchet alimentaire en exploitant des techniques innovantes et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, ce travail explore l'application de la carbonisation hydrothermale pour la préparation d'un adsorbant à partir des épluchures de pomme de terre (biomasse d'origine alimentaire), et étudier son efficacité pour l'adsorption de polluants en solution aqueuse tels les colorants. Dans cette étude, le colorant testé est de nature cationique, qui le bleu de méthylène.

Ce mémoire se divise en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une recherche bibliographique sur la biomasse, la carbonisation hydrothermale et les principes de l'adsorption. Cette revue de la littérature fournit un cadre théorique et contextuel essentiel pour comprendre les procédés et les matériaux étudiés.
- Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes utilisés dans ce travail. Il détaille la préparation de notre adsorbant à partir des épluchures de pomme de terre, la caractérisation de cet adsorbant, et l'optimisation des paramètres influençant le processus d'adsorption, tels que la dose de l'adsorbant, le pH de la solution et la température. En outre, ce chapitre inclut une présentation des modèles de la cinétique et des isothermes appliqués à la modélisation des résultats obtenues.
- Le troisième chapitre présente les résultats et les discussions associées. Il aborde la caractérisation de l'adsorbant et l'optimisation des paramètres d'adsorption, fournissant ainsi une compréhension détaillée des performances et des mécanismes d'adsorption impliqués.

Introduction générale

Enfin, ce mémoire se termine avec une conclusion générale qui résume les principaux résultats et propose des perspectives pour des recherches futures, soulignant l'importance et le potentiel des épluchures de pomme de terre carbonisées hydrothermiquement dans le domaine de la dépollution des eaux.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1. Introduction

La transition vers une économie durable met en lumière l'importance de la biomasse comme ressource renouvelable. Elle a fait l'objet de plusieurs modes de valorisation. Ce chapitre explore la carbonisation hydrothermale, un procédé innovant qui est utilisé pour convertir la biomasse humide en charbon hydrothermique (hydrochar), un matériau aux propriétés adsorbantes remarquables. Ces adsorbants sont essentiels pour la purification de l'eau, offrant des solutions efficaces face aux défis environnementaux. En examinant ces technologies, nous mettons en lumière leurs avancées récentes et leurs applications prometteuses.

I.2. Biomasse

I.2.1. Définition et origine de la biomasse

La biomasse englobe tous les matériaux organiques dérivés des plantes, y compris les algues, les arbres et les cultures. Elle est produite par les plantes convertissant la lumière du soleil en matière végétale via la photosynthèse. Cette ressource comprend toute la végétation terrestre et aquatique ainsi que les déchets organiques. Fondamentalement, la biomasse stocke l'énergie solaire dans des liaisons chimiques entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Lorsque ces liaisons sont rompues par la digestion, la combustion ou la décomposition, l'énergie stockée est libérée. Historiquement, la biomasse a été une source d'énergie importante pour l'humanité et elle représente actuellement entre 10 et 14 % de l'approvisionnement énergétique mondial [1].

Les chercheurs ont différentes façons de caractériser les types de biomasse. Voici ces principales sources (Figure I.1)[1-5]:

- les produits et sous-produits agricoles, y compris les résidus agricoles, les cultures annuelles et les cultures pérennes ;
- les déchets de l'élevage ;
- produits et sous-produits forestiers ;
- les industries et activités humaines, y compris les boues de station ;
- les cultures énergétiques ;
- les déchets agroalimentaires.

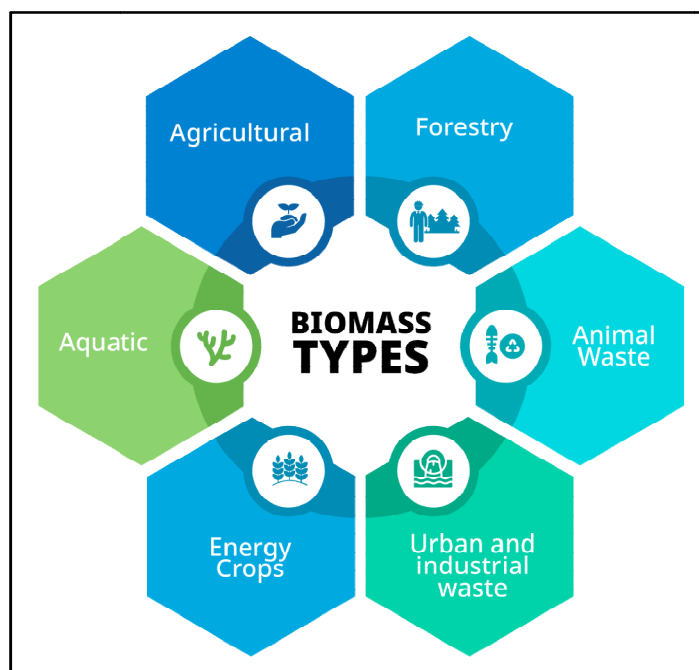


Figure I.1: Types de biomasse [6]

I.2.2. Composants de la biomasse

La composition de la biomasse dépend de la nature du résidu et de l'étape de la chaîne de transformation à laquelle il est produit. Chaque résidu peut être défini par sa teneur en lipides, en protéines, en cellulose, en hémicellulose et en lignine (Figure I.2). Cette caractérisation est principalement utilisée dans le domaine de la valorisation en alimentation animale, afin d'évaluer leur potentiel nutritif. De plus, la connaissance de la composition revêt un intérêt pour leur valorisation énergétique [7].

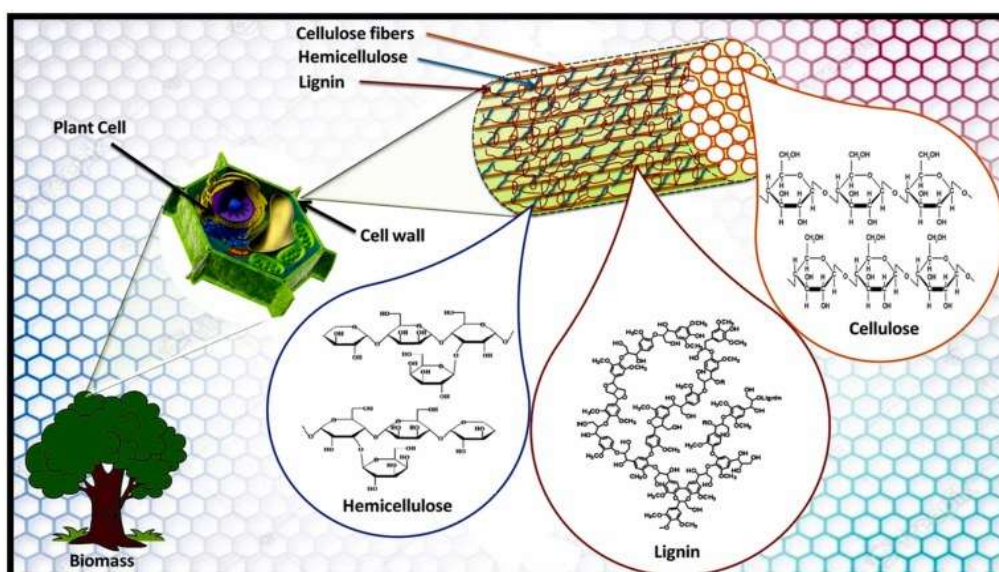


Figure I.2: Biopolymères de la biomasse lignocellulosique [8]

I.2.2.1. Cellulose

Les molécules de cellulose sont totalement linéaires et présentent une forte propension à former des liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure I.3). Ces molécules s'agrègent en faisceaux pour former des microfibrilles, où des régions hautement ordonnées (cristallines) alternent avec des régions moins ordonnées (amorphes). Les microfibrilles se combinent pour former des fibrilles, puis des fibres de cellulose. En raison de sa structure fibreuse et de ses liaisons hydrogène solides, la cellulose offre une résistance élevée à la traction et est insoluble dans la plupart des solvants [9].

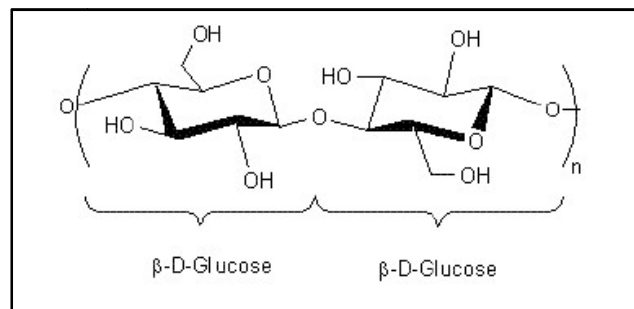


Figure I.3: Cellobiose, motif de répétition de la cellulose [10]

I.2.2.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent un groupe de polysaccharides hétérogènes formés par des voies de biosynthèse distinctes de celles de la cellulose. Contrairement à cette dernière, qui est un homopolysaccharide, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides (Figure I.4). Comme la cellulose, la plupart des hémicelluloses contribuent à la structure des parois cellulaires. Elles sont relativement facilement dégradées par les acides et réduites à leurs unités monomériques [9].

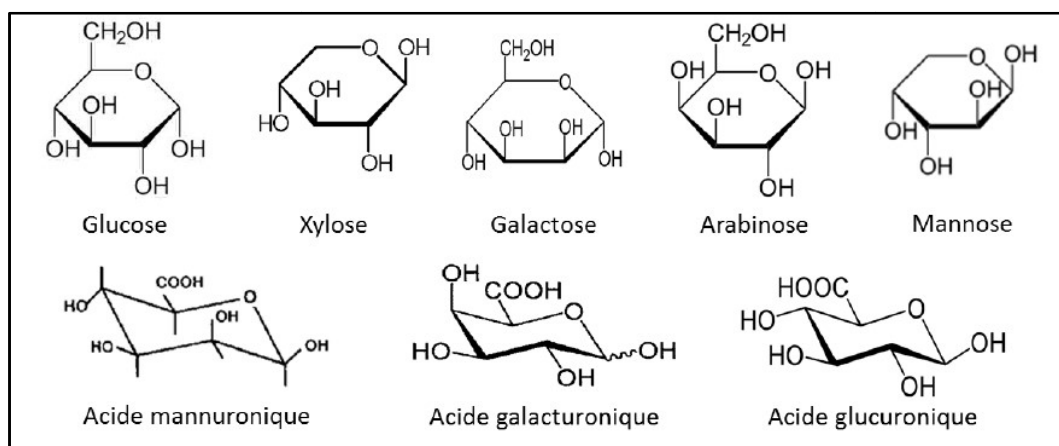


Figure I.4: Unités monomériques composant les hémicelluloses [10]

I.2.2.3. Lignine

La lignine, un polymère composé de trois alcools phénoliques distincts, comme le montre la figure I.5 : alcool coumarylique (unités para-hydroxyphéniles), alcool coniférylique (unités guaiacyles) et alcool sinapylique (unités syringyles). Les proportions des différents monomères et le type de liaisons varient en fonction du type de biomasse. Dans les bois de feuillus, la lignine est principalement constituée d'unités guaiacyle et syringyle, alors que dans les résineux, elle est composée d'unités guaiacyle, et dans les plantes annuelles, d'unités para-hydroxyphéniles [10].

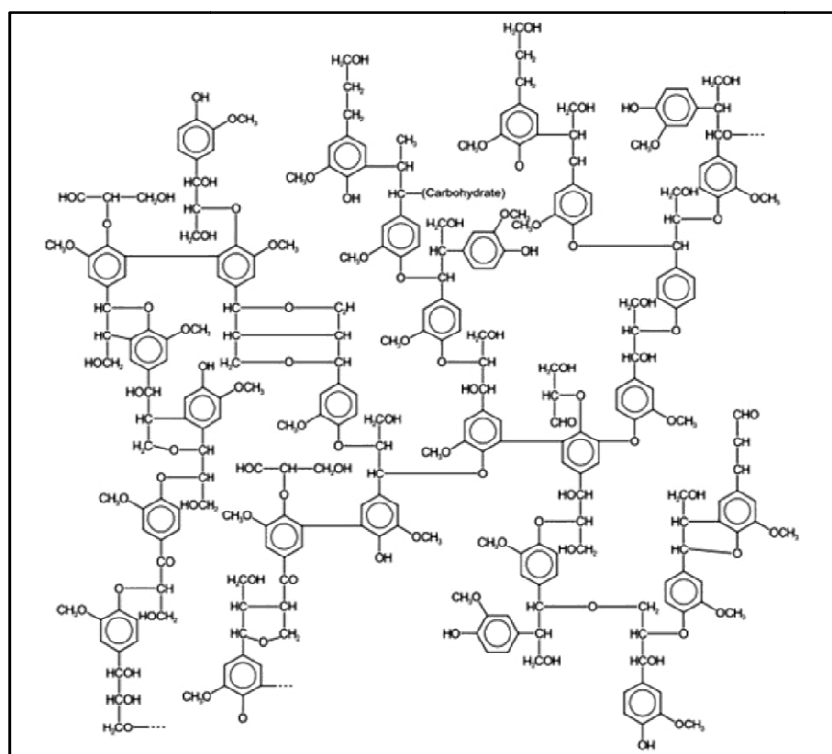


Figure I.5: Structure de lignine [11]

I.2.2.4. Protéines

Les protéines sont des polymères formés par la liaison de divers acides aminés par des liaisons peptidiques. Ces acides aminés partagent des groupes fonctionnels communs tels que le groupe acide carboxylique et le groupe amine, comme illustré par la Figure I.6 [7].

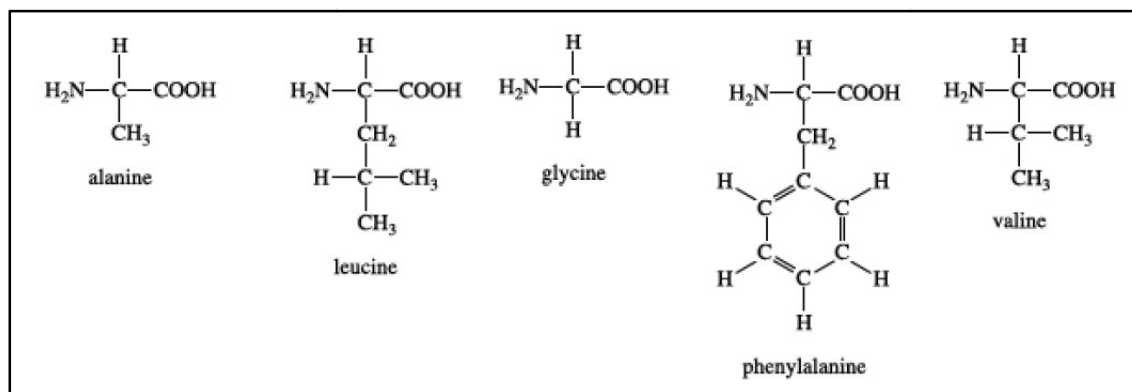


Figure I.6: Acides aminés [12]

I.2.2.5. Lipides

Les lipides sont des composés gras, non polaires, principalement présents sous forme d'huiles et de graisses. Dans les résidus agroalimentaires, les lipides sont principalement présents sous forme de triglycérides, également connus sous le nom de triacylglycérols (TAG) (Figure I.7). Ces triglycérides se composent de trois acides gras liés par des liaisons esters aux terminaisons hydroxyles d'une molécule de glycérol [7].

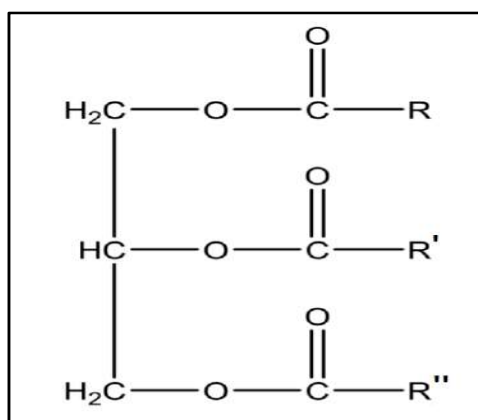


Figure I.7: Structure d'un triglycéride (R, R', R'' chaînes carbonées aliphatiques) [7]

La diversité et l'abondance de la biomasse en font une ressource précieuse pour la production de bioénergies et de bioproduits. Pour optimiser cette valorisation, l'HTC se présente comme une solution prometteuse. Ce procédé convertit efficacement la biomasse en matériaux riches en carbone, tels que l'hydrochar. La transition de l'utilisation de la biomasse brute à des produits valorisés par l'HTC sera explorée dans la section suivante.

I.3. Carbonisation hydrothermale

I.3.1. Historique

L'histoire de la carbonisation hydrothermale remonte à 1913 avec Friedrich Bergius, dont l'objectif était de comprendre le processus de formation naturelle du charbon à partir de biomasse et, si possible, d'en produire de manière technique. Dans les années 1920-1930, Berl, Schmidt et leurs collègues [13,14] ont simulé la carbonisation en utilisant des composés modèles comme la cellulose et la lignine. Quelques décennies plus tard, Kreulen van Selms [15] ont démontré, à travers une étude détaillée de composés modèles (lignine et humine), qu'une multitude de réactions complexes se produisent simultanément lors de la carbonisation de produits naturels complexes. Cependant, le potentiel de cette technologie a été redécouvert en 2005 pour sa capacité à convertir la biomasse en charbon neutre en CO₂. Depuis, elle a évolué, offrant des applications variées dans la catalyse hétérogène, la purification de l'eau et la production d'énergie. Des études comme celles de Criscuoli et Rumpel et Naissea et al [16] ont exploré les propriétés physicochimiques des biochars et hydrochars, soulignant l'importance de la température dans leur formation. De plus, des recherches telles que celles de Lucian et Fiori [17] ont contribué à la conception de processus de carbonisation hydrothermale plus efficace pour valoriser la biomasse.

I.3.2. Définition

La carbonisation hydrothermale 'HTC' (hydrothermal carbonization) est une technologie efficace pour carboniser la biomasse humide, permettant ainsi d'éviter l'étape énergivore de pré-séchage [18]. Dans le processus HTC, la biomasse humide est chauffée dans un récipient à haute pression comprise entre 12 bars et 17 bars et à une température comprise entre 180 et 260°C [19]. Le processus HTC a été introduit avec succès et appliqué pratiquement pour différents objectifs. L'utilisation de l'eau dans ce processus est économique, non toxique et respectueuse pour l'environnement [20].

Sous les conditions d'HTC, l'eau sous-critique voit ses liaisons hydrogène fragilisées, favorisant l'auto-ionisation en ions hydronium et hydroxyde qui agissent comme catalyseurs acido-basiques. La baisse du constant diélectrique de l'eau améliore ses propriétés de solvant polaire et de catalyseur, facilitant les réactions et la solubilité des composants organiques de la biomasse. De plus, l'hydrolyse des groupes acétyles de l'hémicellulose produit des ions hydroniums organiques et de l'acide acétique, entraînant une hydrolyse supplémentaire dans la phase liquide [21].

Les mécanismes réactionnels en HTC impliquent cinq réactions principales: l'hydrolyse (réaction avec l'eau), la déshydratation (élimination de l'eau), la décarboxylation (élimination des groupes carboxyles qui entraîne l'élimination de CO₂), la condensation (union de plusieurs molécules d'un composé pour former une grosse molécule) et l'aromatization (formation de composé aromatique). Ces mécanismes dépendent de la composition de la matière première. En général, ces réactions se produisent en parallèle plutôt qu'en succession, et peuvent être soit endothermiques, soit exothermiques. Par conséquent, le processus HTC peut être globalement endothermique ou exothermique, en fonction du mécanisme réactionnel dominant [22].

I.3.3. Réacteur hydrothermal

Le réacteur de carbonisation hydrothermale est un dispositif utilisé pour transformer thermo-chimiquement la biomasse en hydrochar, un matériau carboné. Il opère en exposant la biomasse à des températures de 180 à 260 °C, sous pression autogène, dans un environnement d'eau sous-critique [23].

Le réacteur hydrothermal peut fonctionner en mode discontinu ou continu [24]:

- En mode discontinu, la biomasse est chargée dans le réacteur, qui est ensuite hermétiquement fermé. La réaction se déroule pendant un temps déterminé, après quoi le réacteur est vidé et rechargé pour un nouveau cycle ;
- En mode continu, la biomasse est introduite sans interruption dans le réacteur, et les produits sont évacués en continu. Ce mode permet un fonctionnement interrompu, mais rend plus difficile le contrôle des conditions opérationnelles.

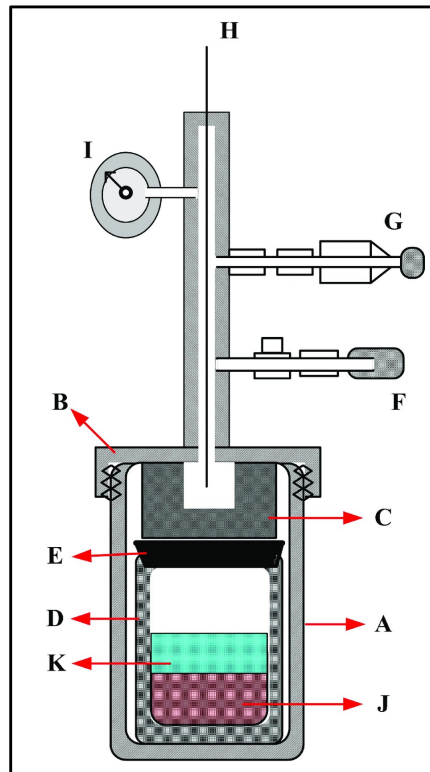


Figure I.8: Structure du réacteur de carbonisation hydrothermale [25]

A : Récipient en acier inoxydable, B : Fermeture du récipient sous pression, C : Fer à repasser, D : cylindre en téflon, E : Couvercle de scellement en téflon, F : Soupape, G : Soupape de détente, H : Thermocouple, I : Manomètre, J : Matériau de la biomasse, K : Eau

I.3.4. Produits issus de la carbonisation hydrothermale

L'HTC génère plusieurs produits précieux à partir de la biomasse. Le principal produit solide est l'hydrochar, un matériau riche en carbone. En plus de l'hydrochar, le procédé HTC produit des liquides riches en composés organiques, connus sous le nom de bio-huiles. Les gaz produits, principalement constitués de dioxyde de carbone et de petites quantités de méthane et d'autres hydrocarbures légers, peuvent également être récupérés et utilisés comme source d'énergie [26].

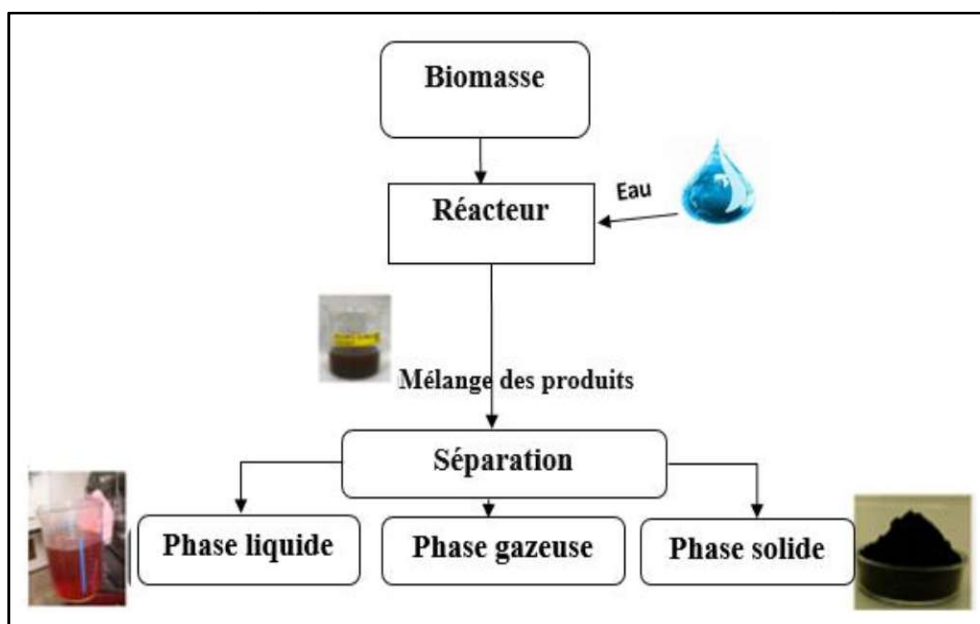


Figure I.9: Produits issus du HTC [24]

Des études telles que celle menée par Smith et Jones (2020) [27] ont démontré la production de charbon hydrothermal de haute qualité, caractérisé par une teneur élevée en carbone fixe et une faible teneur en cendres. De plus, la recherche de Brown et coll. (2018) [28] met en lumière la production d'hydrocarbures riches en carbone, offrant un potentiel pour diverses applications, notamment dans le domaine de l'énergie renouvelable. Les conditions opératoires telles que la température, la pression et le temps de réaction influencent la composition des produits obtenus, comme l'ont souligné White et Black (2019) [29]. Les gaz riches en méthane et autres composés organiques volatils produits par l'HTC, comme étudié par Green et al. (2021) [30], peuvent être valorisés comme sources d'énergie ou de matières premières pour l'industrie chimique. En outre, les liquides issus de ce processus, riches en composés phénoliques selon Taylor et Wilson (2017) [31], peuvent servir de précurseurs pour la production de biocarburants ou d'autres produits chimiques à haute valeur ajoutée.

I.3.4.1. Produit solide (hydrochar)

L'hydrochar est un produit solide obtenu par l'HTC. Ce matériau se caractérise par une teneur élevée en carbone, une porosité développée, et une surface spécifique notable, ce qui le rend comparable au charbon activé. L'hydrochar présente également une capacité d'adsorption importante, ce qui en fait un excellent candidat pour la purification de l'eau, notamment pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques [32]. De plus,

grâce à ses propriétés physico-chimiques, il peut être utilisé comme amendement du sol pour améliorer la rétention d'eau et des nutriments, ou encore comme combustible solide renouvelable pour la production d'énergie [33].

Les applications de l'hydrochar sont donc multiples, allant de la gestion environnementale à la valorisation énergétique.

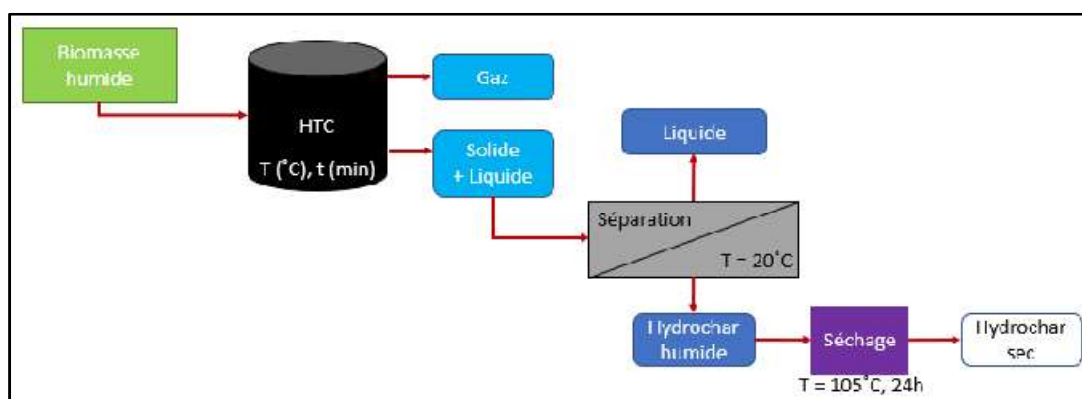


Figure I.10: Schéma du procédé HTC [24]

I.3.4.1.1. Différence entre le biochar et l'hydrochar

Il est essentiel de différencier les terminologies telles que le biochar, charbon de bois et hydrochar, car elles désignent des produits distincts. Le charbon de bois est un produit solide riche en carbone, préparé par la carbonisation de la biomasse, utilisé principalement comme combustible pour la production d'énergie. Le terme biochar se réfère à un charbon de bois utilisé spécifiquement pour l'amendement des sols et la purification de l'eau. En revanche, l'hydrochar, bien que similaire au biochar en termes de fonction, est produit par un processus différent, l'HTC, qui se déroule dans des conditions de température et de pression élevées en milieu aqueux. Le biochar est généralement obtenu par pyrolyse, un procédé de carbonisation sèche, tandis que l'hydrochar est produit sous forme de suspension (un mélange de solide et de liquide) via l'HTC. Ainsi, malgré des fonctions d'utilisation parfois similaires, le biochar et l'hydrochar présentent des différences significatives en termes de propriétés physiques et chimiques [34].

I.3.4.2. Produit liquide

Le liquide issu de l'HTC, souvent appelé phase liquide, est un sous-produit riche en composés organiques et inorganiques, tels que les acides carboxyliques, les phénols, les aldéhydes et les cétones. Ce liquide présente une complexité chimique significative et

contient divers nutriments, ce qui lui confère des propriétés intéressantes pour plusieurs applications. Parmi ses utilisations potentielles, ce liquide peut servir de source de nutriments pour la culture de micro-algues, qui peuvent ensuite être utilisées pour la production de biomasse ou de biocarburants. De plus, après un traitement adéquat pour éliminer les composants toxiques, ce produit peut être employé comme fertilisant liquide, contribuant ainsi à la valorisation des déchets de biomasse dans une perspective de développement durable et d'économie circulaire [35].

I.3.4.3. Produit gazeux

La quantité totale de gaz produite dépend de la nature de la biomasse ainsi que des conditions de traitement. Une partie du carbone est également convertie en phase gazeuse. Le gaz produit lors de la carbonisation hydrothermale est majoritairement constitué de CO₂ (plus de 90 %), avec des quantités moindres de CO, CH₄ et H₂. Les procédures de mesure de ces gaz sont très rarement mentionnées dans les publications [10].

I.3.5. Effet des conditions opératoires sur l'HTC

Les conditions de traitement, notamment la nature et la composition de la biomasse, rapport massique 'biomasse/eau', la température, le temps de réaction et la pression, jouent un rôle crucial dans le processus d'HTC et influent sur les caractéristiques des produits obtenus. Des études expérimentales et des analyses approfondies sont souvent nécessaires pour comprendre et ajuster ces conditions opératoires afin d'obtenir des résultats optimaux dans le processus de carbonisation hydrothermale [24].

I.3.5.1. Effet de la nature et la composition de la biomasse

D'après les recherches scientifiques, chaque composant de la biomasse végétale (hémicellulose, cellulose et lignine) se décompose à des températures spécifiques dans un environnement aqueux. L'hémicellulose se dégrade en premier, autour de 160 °C, suivie par la cellulose, qui se décompose entre 180 et 220 °C. La lignine, en raison de sa stabilité thermique, se dégrade sur une plage de températures plus large, allant de la zone quasi-critique à la zone supercritique de l'eau. La proportion de chaque polymère dans la biomasse brute a une influence significative sur la distribution des produits issus de la carbonisation hydrothermale et sur le comportement thermique de la biomasse. Les résultats d'HTC montrent que le rendement en hydrochar est dépendant de la nature de la matière première utilisée [26].

I.3.5.2. Effet du rapport massique ‘biomasse/eau’

Un rapport massique ‘biomasse/eau’ élevé favorise la concentration des composés dans la phase liquide, ce qui encourage la production d’hydrochar par des réactions de polymérisation sur de courtes durées de réaction [26]. Ainsi, lorsqu’on augmente ce ratio, le rendement massique de l’hydrochar augmente, contrairement sa diminution favorise la décarboxylation en conditions sous-critiques, augmentant la production de CO₂ et réduisant la quantité de résidu solide [36].

I.3.5.3. Effet de la température

La température du traitement au cours d’HTC influence la vitesse et la nature des réactions de dégradation hydrothermale de la biomasse. À mesure que la température augmente, le rendement massique de l’hydrochar diminue. En effet, l’élévation de ce paramètre provoque une décomposition accrue du résidu solide, entraînant sa conversion progressive en gaz et en produits liquides. De plus, la température affecte la composition élémentaire de l’hydrochar [37].

I.3.5.4. Effet du temps de réaction

Le temps de résidence dans le réacteur (ou temps de réaction) est influencé par la température. Un temps de résidence prolongé affecte la décomposition de la biomasse, ce qui a un impact sur le rendement des solides et des liquides (bio-huile)[38]. Dans ce processus, des températures et des temps de résidence plus bas entraînent un rendement élevé en produits solides, une faible conversion du carbone et un pouvoir calorifique plus élevé. L’application de l’HTC à des températures basses et à des durées de traitement courtes améliore le rendement en hydrochar, mais réduit l’efficacité de la condensation de carbone et de l’élimination de l’oxygène. En revanche, des températures élevées et des durées de traitement prolongées présentent un comportement inverse, réduisant le rendement en hydrochar [24].

I.3.5.5. Effet de la pression

Le rôle de la pression dans ce processus semble être moins significatif par rapport à d’autres facteurs tels que la température et le temps de séjour. Cependant, une pression élevée est supposée améliorer l’élimination des composés extractibles de la biomasse, ce qui peut contribuer à une meilleure qualité du produit final. De plus, une haute pression

facilite l'agglomération de l'hydrochar, un avantage précieux pour diverses applications techniques [26].

I.3.6. Autres procédés hydrothermaux

Les procédés hydrothermaux comprennent diverses techniques en utilisant les propriétés de l'eau sous-critique et supercritique en tant que réactif, solvant et catalyseur pour convertir la biomasse en produits utiles comme des gaz, des liquides, et des solides. Parmi ces techniques : la gazéification, la liquéfaction et la carbonisation hydrothermales sont particulièrement notables. Voici un aperçu de chacune :

a) Gazéification Hydrothermale (HTG)

L'HTG est un procédé qui convertit la biomasse en gaz de synthèse (syngas), composé principalement de dihydrogène (H_2), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO_2), en utilisant de l'eau à haute température et pression. Ce processus se déroule dans la zone supercritique de l'eau, entre 400 et 600 °C, sous des pressions élevées de 20 à 43 MPa, pour des temps de réaction allant de 15 à 60 minutes. Le rendement et la composition des gaz produits par l'HTG à partir de la biomasse dépendent de la nature de cette dernière et des conditions opératoires, telles que la température et la durée de la réaction [39].

b) Liquéfaction Hydrothermale (HTL)

L'HTL convertit la biomasse en bio-huile liquide, composé de composants solubles dans l'eau tels que les acides, les alcools, les cétones cycliques, les phénols et les naphthols. Cette bio-huile peut servir de précurseur pour la production de biocarburants. L'HTL s'effectue dans la zone sous-critique de l'eau, à des températures comprises entre 260 et 374°C, sous des pressions allant de 4 à 22 MPa, et pour des durées de réaction de 5 à 60 minutes [40].

Le tableau **I.1** présente une comparaison entre : HTG et HTL et HTC.

Tableau I.1: Tableau comparatif des procédés hydrothermaux

Procédé	Température (°C)	Pression (bar)	Produits
Gazéification hydrothermale (HTG)	400 à 600	20 à 43	H ₂ , CO ₂ , CO et CH ₄
Liquéfaction hydrothermale (HTL)	260 à 350	4 à 22	Bio-huile, gaz, résidus
Carbonisation hydrothermale (HTC)	180 à 260	12 à 17	Hydrochar, liquide, gaz

I.4. Adsorption

I.4.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physique où des molécules d'une substance, qu'elle soit solide ou gazeuse (adsorbat), se lient à la surface d'un matériau (adsorbant) sans qu'il y ait de réaction chimique [41]. Il existe deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique : qui implique des liaisons faibles, est un processus spontané et réversible qui découle des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée ;
- L'adsorption chimique, en revanche, implique des liaisons plus fortes comme les liaisons covalentes ou ioniques et résulte d'une réaction chimique irréversible entre le solide et l'adsorbat [5]. Ce phénomène est particulier car il implique la formation de liens chimiques entre une molécule adsorbée et une position spécifique de l'adsorbant. L'adsorption ne doit pas être confondue avec l'absorption, qui est un phénomène où le fluide pénètre dans le solide [42].

L'adsorption des colorants est un phénomène par lequel des particules se fixent à la surface d'un matériau adsorbant. Ce mécanisme repose principalement sur les interactions physiques ou chimiques entre les colorants et la surface de l'adsorbant. Les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques jouent un rôle clé dans ce processus. L'adsorption peut être influencée par nombreux paramètres, notamment la surface spécifique de l'adsorbant, la température, le pH et la concentration des adsorbats.

L'optimisation de ces paramètres est cruciale pour développer un procédé de traitement industriel efficace pour l'élimination des colorants [43].

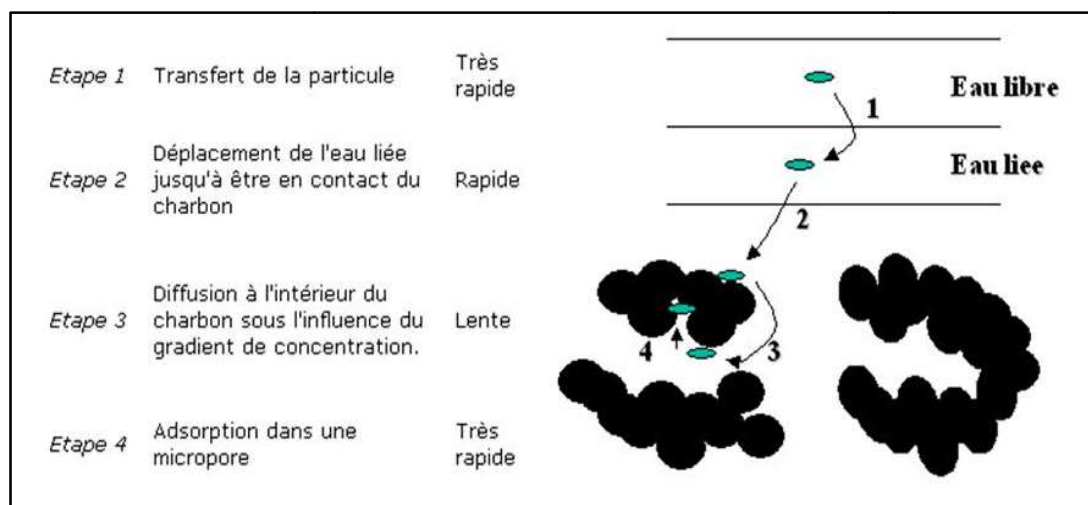


Figure I.11: Mécanisme d'adsorption [44]

I.4.2. Elimination des colorants par adsorption

I.4.2.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des substances chimiques qui ajoutent de la couleur à divers matériaux, tels que les textiles, les aliments, les produits cosmétiques et les encres. Ils fonctionnent en absorbant sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière visible tout en réfléchissant ou en transmettant les autres, ce qui crée la perception de couleur chez un observateur [45].

Les colorants peuvent être d'origine naturelle, préparés à base de plantes, d'animaux ou de minéraux, ou synthétiques, produits par des réactions chimiques en laboratoire. Ils trouvent leur utilité dans une vaste gamme d'applications pour apporter des effets esthétiques, identifier des substances, ou encore pour servir d'indicateurs chimiques [45].

I.4.2.2. Classification des colorants

La terminologie utilisée dans le domaine des colorants ne suit aucune règle stricte. Classifier de manière rationnelle les matières colorantes organiques est une tâche complexe. Certains auteurs les classifient d'après leur structure chimique, en se basant sur la nature des chromophores qu'ils contiennent, tels que les groupements azoïques, anthraquinones, triarylméthanes et phtalocyanines. D'autres les regroupent selon les différentes

technologies d'application, distinguant les colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) et cationiques (basiques)[46].

I.4.2.3. Traitement des eaux colorées

Les colorants, utilisés dans plusieurs industries telles que l'alimentation, les textiles et les cosmétiques, peuvent présenter des risques et des menaces pour la santé humaine et l'environnement. Certains colorants synthétiques contiennent des composés chimiques potentiellement toxiques, susceptibles de provoquer des réactions allergiques, des troubles respiratoires et même des cancers [47]. Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, ces colorants peuvent contaminer les cours d'eau et les sols, perturbant ainsi les écosystèmes aquatiques et terrestres. Pour réduire ces risques, il est essentiel de mettre en place des traitements adéquats des effluents contenant des colorants. Des méthodes physico-chimiques, comme les procédés membranaires [48], la coagulation-floculation [49], l'oxydation avancée [50], la biodégradation par des microorganismes [51] et des procédés d'adsorption sur des déchets agricoles [52], des sous-produits pharmaceutiques [53] et du charbon actif [54] peuvent être appliquées.

I.4.3. Elimination des colorants par adsorption sur de la biomasse (naturelle ou modifiée): Travaux antérieurs

Han et al (2006) [56] ont fait une étude sur la biosorption du BM en utilisant des feuilles de phénix comme adsorbant en mode batch. Les valeurs de q_e ont varié en fonction du pH de la solution, de la quantité de feuilles utilisées, du temps de contact, de la concentration en sel et de la concentration initiale du bleu de méthylène. Les données d'équilibre ont été mieux ajustées par le modèle isotherme de Langmuir lors de l'analyse régressive non linéaire. La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir était de 80,9 mg/g à 295 K. Les paramètres thermodynamiques ont indiqué un processus spontané et endothermique.

Parshetti et al (2014) [57] ont montré que les hydrochars formés par HTC à partir de déchets alimentaires à 250 °C sont des adsorbants efficaces pour éliminer les colorants Orange d'Acridine et la Rhodamine 6G en solution aqueuse. L'optimisation du degré de carbonisation est essentielle pour leur efficacité. Les études thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée, endothermique et physique. Ces résultats sont importants pour l'application environnementale des hydrochars dérivés de déchets alimentaires dans l'élimination des colorants en solutions aqueuses.

Aarfane et al (2015) [58] ont conclu que le BM s'adsorbe plus efficacement que le colorant Red195 sur l'écorce de palmier et la bagasse de canne à sucre (état brut). Après 20 minutes, le taux d'élimination du BM atteint 96% avec l'écorce de palmier et 89% avec la bagasse, tandis que le Red195 ne dépasse pas 4 et 8%, respectivement. Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre et l'isotherme de Langmuir décrivent bien l'adsorption du BM. L'écorce de palmier est le meilleur adsorbant avec une capacité maximale de 111,11 mg/g, par rapport à la bagasse (17,54 mg/g). L'adsorption du BM est spontanée et exothermique, de nature physique.

Houa et al. (2019) [59] ont démontré dans leur étude que le biochar dérivait de la pyrolyse de l'hydrochar issu de la carbonisation hydrothermale à différentes températures, en utilisant des déchets agricoles de coquilles de pousses de bambou comme matière première. Les performances d'élimination de la rhodamine B (RhB) à 25 et 40 °C ont été étudiées. Les résultats ont indiqué que le BHC-800, obtenu à une température de pyrolyse de 800 °C, présentait des pores bien développés avec une surface spécifique de 513 m²/g. De manière significative, la capacité d'adsorption maximale du RhB sur le BHC-800 à 25 °C atteignait 85,8 mg/g, avec des isothermes bien adaptés au modèle de Freundlich. La cinétique d'adsorption a révélé que le temps d'équilibre pour l'adsorption du RhB sur le BHC-800 était d'environ 20 minutes, les données étant mieux adaptées à la cinétique de pseudo-deuxième ordre. Ces travaux indiquent que le biochar issu de la pyrolyse de l'hydrochar est prometteur en tant qu'adsorbant pour éliminer efficacement le RhB.

Al-Ghouti & Al-Absi (2020) [60] ont utilisé les noyaux d'olive comme biomasse (état brut). Ils ont étudié l'effet des conditions opératoires (le pH, la température, la granulométrie et concentration initiale) sur l'élimination du BM avec des noyaux d'olives. Les deux adsorbants (noyaux d'olives noirs et verts) ont atteint le pourcentage d'élimination le plus élevé à un pH de 10 et une température de 45 °C. Cependant, les noyaux d'olives verts se sont révélés plus efficaces que les noyaux d'olives noirs pour éliminer du BM. Un pourcentage d'élimination de 93,5 % a été obtenu pour les noyaux d'olives verts à une concentration initiale de 400 ppm de BM, contre 47,5 % pour les noyaux d'olives noirs. Les modèles isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin) ont fourni des informations sur les mécanismes d'adsorption. L'adsorption du BM sur les noyaux d'olive s'est avérée endothermique,

spontanée et favorable, montrant que les noyaux d'olives peuvent être utilisés sans modifications pour le nettoyage de l'environnement.

Hamid et You (2020) [61] ont généré de l'hydrochar à partir de pelures de mangoustan (MPHTC) par HTC pour l'élimination du BM en solutions aqueuses. L'hydrochar a été synthétisé à une température de carbonisation optimisée de 200 °C, avec un rendement de production de 82,75 % et une élimination du BM de 75,93 %. L'hydrochar a atteint une capacité d'adsorption maximale de 131,58 mg/g. L'hydrochar dérivé a montré une meilleure reprise des molécules de colorant dans des conditions basiques par rapport aux conditions acides, en raison de la présence de groupes -OH favorisant la fixation du colorant cationique. Les modèles d'isotherme de Freundlich et de cinétique pseudo-deuxième ordres ont adéquats aux résultats expérimentaux. Les résultats ont révélé que le MPHTC est un adsorbant prometteur pour le traitement des colorants cationiques dans les eaux usées.

Ayedi et al. (2023) [62] ont produit un hydrochar modifié (CMH) à partir de charbon d'olive, utilisant un catalyseur $\text{Fe}(\text{OH})_2/1,10\text{-phénanthroline}$ et hypochlorite. Le CMH a ensuite été testé pour déterminer sa capacité à éliminer le BM en batch. L'effet de divers facteurs expérimentaux tels que le temps de contact, le pH de la solution et la température a été étudiée. Des conditions d'adsorption optimales ont été obtenues à pH neutre, une quantité d'adsorbant de 20 mg, et à 25 °C, conduisant à un taux d'élimination élevé de BM de 95,74 %. Le modèle isotherme de Langmuir s'est avéré mieux le plus adapté que les modèles isothermes de Freundlich, Temkin et Dubinin-Astakhov. La capacité d'adsorption la plus élevée était de 257,1 mg/g à 25 °C, et la cinétique d'adsorption du BM par le CMH a été rapportée par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.

Saini et al. (2024) [63] ont exploré le potentiel d'adsorption d'hydrocharbon à partir de tiges de tournesol pour évaluer son efficacité dans l'élimination du BM en solutions synthétiques. Les propriétés physiques et chimiques de l'hydrocharbon et de la biomasse ont été examinées. Des expériences d'adsorption ont été menées pour étudier divers paramètres, y compris le temps, la dose d'adsorbant, le pH, la concentration initiale de BM et la température. Les issues ont révélé que l'hydrochar présente une capacité d'adsorption de 49,37 mg/g par rapport à la biomasse, qui a atteint 24,24 mg/g dans des conditions optimales. Divers modèles d'isotherme, de cinétique et de transfert de masse ont été analysés pour comprendre le comportement d'adsorption de BM sur les deux adsorbants.

Les résultats expérimentaux pour les deux adsorbants se sont bien conformés à l'isotherme de Sips et au modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.

I.5. Conclusion

En conclusion, la valorisation de la biomasse via la carbonisation hydrothermale offre des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux adsorbants efficaces et durables. Ces technologies permettent non seulement de gérer les déchets organiques de manière optimale, mais aussi de répondre aux défis environnementaux en matière de purification de l'eau. Les avancées récentes dans ce domaine montrent un potentiel significatif pour des applications variées.

Chapitre II

Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter la méthode d'élaboration d'un adsorbant qui un hydrochar à partir des épluchures de pomme de terre. L'hydrochar préparé a subi une caractérisation (pH_{PZC} , analyse par IRTF et DRX) afin de déterminer ces caractéristiques chimiques. La capacité absorbante de ce hydrochar a été testée pour l'élimination d'un colorant cationique, le bleu de méthylène, en mode batch. L'optimisation des paramètres influençant le processus d'adsorption (dose d'hydrochar, le pH de solution, la température du milieu, la concentration initiale de colorant, et le temps de contact), ainsi que l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorptions ont également abordées.

II.2. Préparation de l'adsorbant

II.2.1. Préparation de précurseur

Les épluchures de pommes de terre utilisées comme précurseur pour la synthèse de notre adsorbant, sont récupérées au près d'un restaurant situé à côté de l'université de Bouira. Ces épluchures ont été nettoyées plusieurs fois avec de l'eau de robinet, puis avec de l'eau distillée. Par la suite, elles ont été séchées dans une étuve ventilée à une température de 105 °C pendant 24 heures. Le déchet séché a été broyé avec un moulin à café et tamisé sur une série de tamis pour obtenir une fraction de taille comprise entre 0,5 et 1 mm. C'est le précurseur nommé EPT utilisé dans l'étape de carbonisation.



Figure II.1 : Séchage des épluchures de pomme de terre dans l'étuve (105 °C)



Figure II.2 : Granulat obtenu après le tamisage (entre 0,5 et 1 mm)

II.2.2. Carbonisation hydrothermale : appareil et procédure

Le matériau utilisé est caractérisé par une certaine porosité. Pour la modifier, l'activation a été effectuée par un moyen simple : la carbonisation hydrothermale. Le processus a été effectué dans le laboratoire pédagogique de l'Institut de Technologie (Bouira). Le dispositif utilisé est un réacteur hydrothermal fermé 'Parr Instrument Company' (Moline, Illinois-États-Unis). Le chauffage est assuré par un régulateur 'Equilab' de température (Figure II.3). Le réacteur est constitué de plusieurs compartiments :

- Récipient en téflon ou chambre où on va mettre les réactifs ;
- Un pot en inox permettant d'isoler le récipient précédent ;
- Gaine reliée au régulateur de température afin d'assurer le chauffage ;
- Serrure équipée d'un détecteur de pression et d'une vanne de purge qui s'ouvre pour abaisser la pression ;
- Un nanomètre pour la lecture de la pression réactionnelle.

Les caractéristiques techniques de ce réacteur sont :

- ✓ une température maximale de fonctionnement T_{\max} : 350 °C ;
- ✓ une pression maximale P_{\max} : 131 bars ;
- ✓ un volume maximal de récipient V_{\max} : 2 L.



Figure II 1: Réacteur hydrothermal utilisé

La carbonisation hydrothermale a été réalisée selon la procédure suivante : environ 25 g de EPT ($\Phi = 0,5-1$ mm) ont été dispersés dans 400 mL d'eau distillée pendant environ 15 heures (la nuit) à température ambiante sous atmosphère d'air. Ensuite, le mélange a été transféré dans le réacteur hydrothermal chauffé jusqu'à 200°C et maintenu à cette température pendant 5 heures atteignant une pression de 15 bars. Le produit solide obtenu (hydrochar) a été récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et puis séché dans une étuve ventilée à 105 °C pendant 24 heures. L'hydrochar obtenu à partir d'épluchure de pomme de terre (Figure II.4) a été désigné 'H_{EPT}'.

La figure II.5 résume toutes les étapes de préparation d'H_{EPT}.



Figure II.2: Adsorbant élaboré 'H_{EPT}'

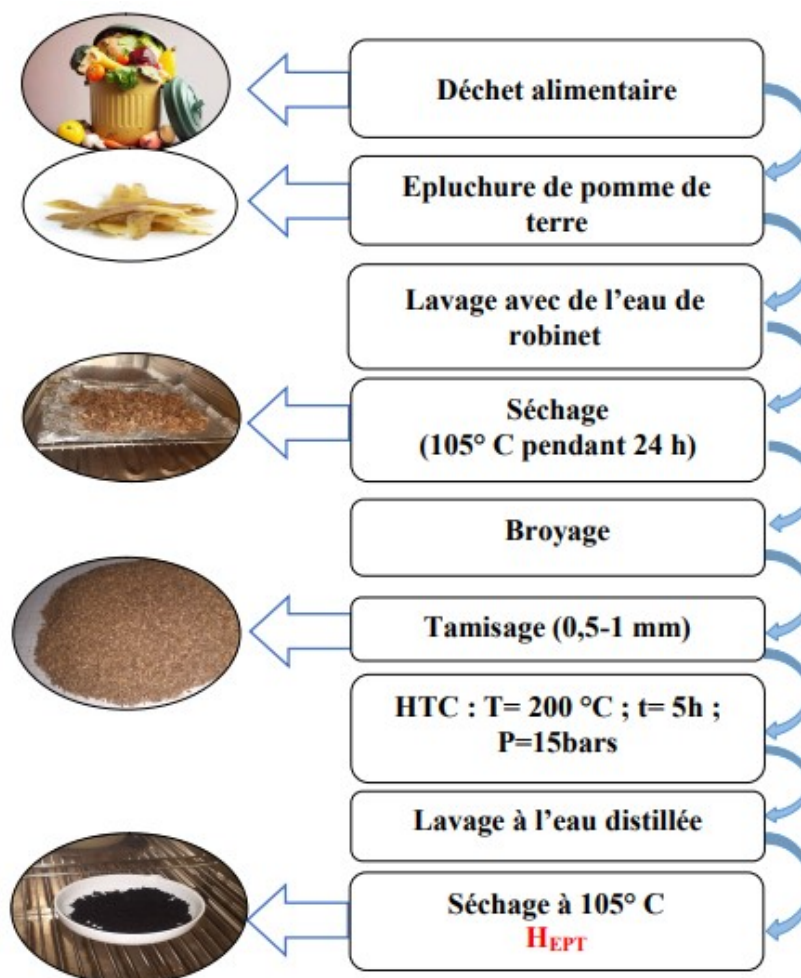


Figure II.3: Différentes étapes suivies pour la préparation d'H_{EPT}

II.3. Caractérisation de l'adsorbant

L'adsorbant élaboré H_{EPT} a été caractérisé afin de déterminer :

- son pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) ;
- les groupements fonctionnels en sa surface par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ;
- la forme de sa structure cristalline par diffraction aux rayons X (DRX).

II.3.1. pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

La surface de l'adsorbant est neutre si l'équilibre est modéré, à savoir lorsque le pH est égal à la valeur de pH_{PZC} . Par contre, Si le pH est inférieur au pH_{PZC} , la surface est positivement chargée, au cas contraire, la charge est négative. Cela est causé par la désorption des H^+ ou par l'adsorption des OH^- . A cela importe une baisse du pH, rapprochant de la valeur initiale de pH_{PZC} . Cet effet devient de plus en plus important avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant en solution [64].

La méthode simple et rapide pour déterminer le pH_{PZC} consiste à utiliser la méthode de dérivé du pH. Cette méthode implique de mettre 50 mL de solution de NaCl dans de différents flacons et d'ajuster le pH de chacun entre 2 et 12 en ajustant avec des solutions de NaOH ou HCl de 0,1 N. Dans chaque flacon, 0,15 g de l' H_{EPT} a été ajoutée. Les mélanges sont maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 heures [65]. A la fin, le pH final est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Pour déterminer le pH_{PZC} , on trace le graphe pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection de cette courbe avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ représente le pH_{PZC} de l' H_{EPT} .

II.3.2. Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Pour obtenir des informations sur la structure chimique de l' H_{EPT} , une analyse des groupements fonctionnels de surface a été réalisée par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Cette méthode classique permet d'étudier les structures des solides en fournissant des informations globales sur les structures moléculaires. La spectrométrie infrarouge est un outil polyvalent utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires, divisée en trois grandes catégories selon les régions spectrales de l'infrarouge. La région la plus couramment utilisée c'est l'infrarouge moyen (400 à 4000 cm^{-1}), exploite les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion [66]. L' H_{EPT} a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre « **JASCO FR/IR-4200, ATR PRO0450-S** » (Figure II.6) dans un laboratoire au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées (Bouira).



Figure II.4: Spectrophotomètre IRTF

II.3.3. Diffraction aux rayons X (DRX)

La DRX est une méthode d'analyse très utilisée pour étudier les matériaux cristallins. La diffraction se produit uniquement dans les matières cristallines, tandis que pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion. Lorsque les rayons X interagissent avec les atomes, ils provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau. La longueur d'onde des rayons X, comparable aux distances interatomiques (quelques angströms), entraîne des interférences constructives ou destructives des rayons diffusés. En fonction de la direction, cela génère un flux de photons X important ou très faible, caractérisant le phénomène de diffraction des rayons X [67].

Nous avons réalisé cette analyse à l'université de Bouira à l'aide d'un diffractomètre de marque «**PROTO MANUFACTURING**» (Figure II.7).



Figure II.5: Diffractomètre DRX

II.4. Adsorbat étudié

Le colorant utilisé dans notre étude comme adsorbat pour évaluer l'efficacité de l'adsorption de l' H_{EPT} est le bleu de méthylène 'BM'. Les principales propriétés du BM sont présentées par le tableau II.1.

II.4.1. Préparation des solutions de BM

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, une solution mère de concentration C_0 (1 g/L) a été préparée par dissolution de 0,5 g de BM dans un volume de 500 mL d'eau distillée. La solution est conservée dans un flacon en verre brun.

Les solutions filles utilisées pour la préparation de la courbe d'étalonnage et pour les tests d'adsorption sont préparées à partir de cette solution par la méthode de dilution.

II.4.2. Courbe d'étalonnage

Pour déterminer la concentration du BM, un spectrophotomètre UV-Visible a été utilisé. Pour la mesure des absorbances, un spectrophotomètre UV-visible (**KLAB OPTIZEN POP**, Figure II.8). Les mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire du département de sciences de la nature et de la vie (université de Bouira).

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physico-chimiques du BM [68]

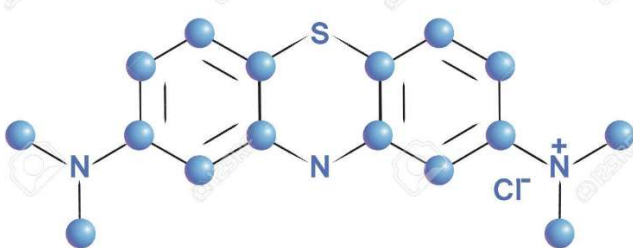
Nom commun	Bleu de méthylène
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium Methylthioninium chloride chlorure de tétraméthylthionine
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,89 g/mol
Longueur d'onde maximale (λ_{max})	664 nm
Structure chimique	



Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-visible utilisé

Le spectrophotomètre UV-Visible utilise la loi de Beer-Lambert pour déterminer la concentration d'une substance en solution en mesurant l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde spécifique. Ces appareils, principalement utilisés pour des analyses quantitatives, se divisent en deux types : les spectrophotomètres UV, qui mesurent les longueurs d'onde inférieures à 400 nm, et les spectrophotomètres visibles, couvrant les longueurs d'onde entre 400 et 800 nm [69]. Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour le BM par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{\max} , qui est de 664 nm. La courbe d'étalonnage tracée est présentée par la figure II.9.

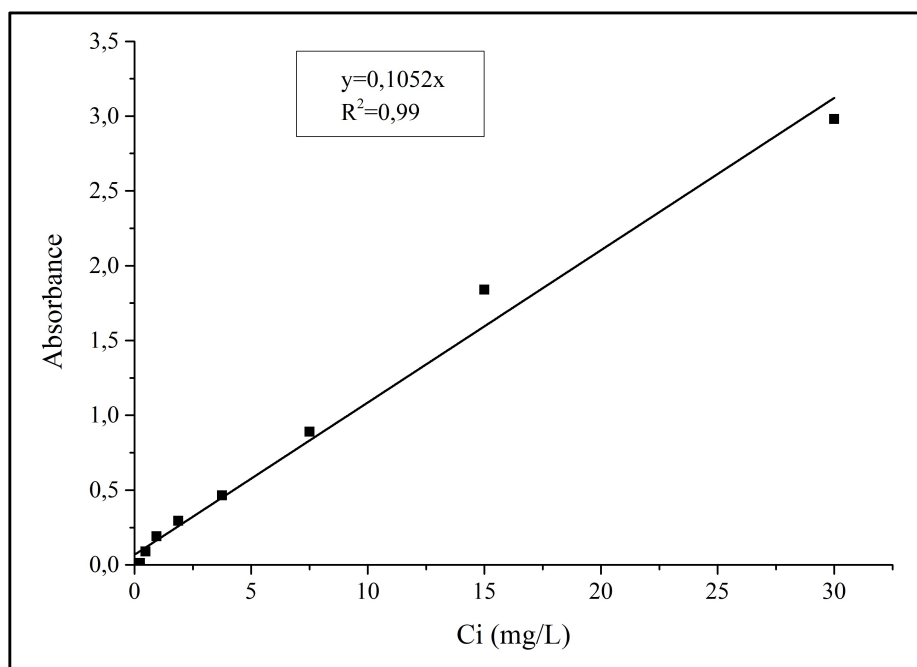


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage

Nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation de 0,99. Cette courbe sera utilisée pour déterminer les concentrations des solutions après adsorption en appliquant la loi de Beer-Lambert.

II.5. Etude d'adsorption

II.5.1. Optimisation des facteurs influençant l'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été menées en combinant 50 mL d'une solution de BM de concentration donnée. Pour tous les essais d'adsorption, la vitesse d'agitation est fixée à 150 trs/min. Après l'adsorption, des filtres à seringues de 2 μm , ont été utilisés pour séparer l'adsorbant et la phase aqueuse. La phase aqueuse a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 664nm.

Le taux d'élimination, donné en %, est calculé par l'équation II.1. Pour calculer la capacité d'adsorption du BM à chaque instant t (q_t) et à l'équilibre (q_e), on utilise les équations II.2 et II.3, respectivement.

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{ad}} \quad (\text{II.1})$$

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad (\text{II.2})$$

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

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_0 : concentration initiale de BM (mg/L)

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_{ad} : masse de l'adsorbant (g).

II.5.1.1. Effet de la dose de l'adsorbant

Pour l'étude de l'effet de la dose d' H_{EPT} , plusieurs essais ont été réalisés pour une dose allant de 0,5 au 8 g/L. Pour ces essais, le volume de la solution de BM est 50 mL, avec une concentration égale à 25 mg/L et un pH correspondant au pH de solution (≈ 7).

La vitesse d'agitation a été fixée à 150 trs/min et le temps de réaction est 180 minutes. La température du milieu correspond à la température ambiante.

II.5.1.2. Effet du pH

L'intervalle de pH étudié est : [2-12]. Pour une série de béchers de volume de la solution de BM égal à 50 mL, avec une concentration égale à 25 mg/L, une masse d' H_{EPT} a été ajoutée correspondant à une dose de 4g/L. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide d'une solution d'HCl ou NaOH à 0,1 N. Le mélange a été agité pendant 180 minutes à température ambiante.

II.5.1.3. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption de BM par H_{EPT} , 50 mL de solution ($C_0=25$ mg/L) a été mélangé avec une masse de 0,2 g d' H_{EPT} (dose de 4 g/L). Le mélange a été agité pendant 180 minutes à des températures de : 30, 40 et 50 °C.

II.5.2. Modélisation d'adsorption

Le phénomène d'adsorption du BM par H_{EPT} peut être vérifié par deux types de modélisation : de la cinétique et les isothermes d'adsorption.

II.5.2.1. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, il est nécessaire d'obtenir le temps de contact à l'équilibre au cours de processus d'adsorption du BM sur l' H_{EPT} . Étant donné que l'adsorption transfère le polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre ces phases est un facteur limitant [70]. A cet effet, nous avons suivi la variation de la concentration de BM en fonction du temps pour différentes valeurs de C_0 .

Des volumes de 100 mL de solutions de BM à des concentrations de 10, 25, 40 et 60 mg/L ont été préparés. La dose d' H_{EPT} est 4 g/L. Les échantillons ont été agités à température ambiante à une vitesse fixe (150 trs/min) jusqu'à l'équilibre (300 minutes). Des prélèvements ont été effectués régulièrement pendant ce temps.

II.5.2.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, établi par Lagergren, implique que la vitesse d'adsorption à un 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) [71]. La loi de vitesse s'exprime comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.4)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.5})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

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

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

Pour déterminer les constantes q_e et k_1 , on trace la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du t .

II.5.2.1.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le modèle du pseudo-deuxième ordre, proposé par Ho et McKay (1998), suggère l'existence d'une chimisorption [72], impliquant un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [73]. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{II.7})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg/min).

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

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

Pour déterminer les constantes q_e et k_2 , on trace le graphe $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps.

II.5.2.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire, proposé par Weber et Morris [74], est représenté par l'équation suivante [75-76]:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{II.8})$$

Avec :

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

C : constante (mg/g).

Pour déterminer les constantes k_{int} et C, on trace le graphe q_t en fonction de $t^{1/2}$.

La courbe de ce modèle présente une multi-linéarité, indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première étape, légèrement concave, est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième étape, linéaire, correspond à une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticulaire (adsorption graduelle). La troisième étape est un palier qui correspond à l'équilibre. La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [77].

II.5.2.2. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe qui montre la relation entre la quantité d'une substance retenue sur une surface solide (adsorbant) et sa concentration dans la phase liquide ou gazeuse à une température constante. Elle permet de caractériser la capacité d'adsorption d'un matériau et de comprendre les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat [78].

L'étude des isothermes d'adsorption de BM par H_{EPT} a été réalisée à une température de 25 °C, en utilisant un bain-marie. Des volumes de 50 mL de solutions de BM, avec des concentrations de 10, 25, 40 et 60 mg/L et un pH d'environ 7, ont été mis en contact avec une dose 4 g/L. Le mélange a été agité à une vitesse constante de 150 trs/min pendant 300 minutes.

II.5.2.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) est fondé sur une perspective cinétique de l'adsorption des molécules de gaz sur une surface plane [73]. Selon cette théorie, il n'y a pas d'accumulation de molécules ; celles-ci sont constamment en mouvement sur la surface, établissant ainsi un équilibre entre l'adsorption et la désorption des molécules. L'équation linéaire et le tracé sont donnés par le tableau II.3.

II.5.2.2.2. Isotherme de Freundlich

Lorsque l'adsorbant présente une surface d'adsorption hétérogène, avec des sites d'adsorption énergétiquement différents, le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) [79,80] est employé. Contrairement au modèle de Langmuir qui décrit une adsorption en monocouche avec une isotherme de saturation, le modèle de Freundlich n'impose pas cette limitation. L'équation linéaire et le tracé sont donnés par le tableau II.3.

II.5.2.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la surface diminue linéairement avec le recouvrement, en raison de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison sur la surface, caractérisant ainsi l'adsorption selon cette approche [81,82] (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Principaux modèles d'isothermes

Modèle	Forme générale	Forme linéaire	Le tracé
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_t} \cdot \ln (K_t C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln K_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
q_m : Capacité maximale d'adsorption d'une monocouche saturée d'un adsorbant K_L : Constante de Langmuir liée à l'affinité entre un adsorbant et adsorbat (L/mg) K_F : Constante de Freundlich (mg ^{1-1/n} L ^{-(1/n)} /g)		K_T : Constante d'équilibre de Temkin (L/mg) b_t : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption R : Constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) T : Température absolue (K)	

II.6. Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons présenté le processus de préparation d'un hydrochar et aussi les méthodes de sa caractérisation. Le bleu de méthylène a été utilisé pour étudier et évaluer son adsorption en solution aqueuse. L'optimisation des paramètres d'adsorption, l'étude de la cinétique d'adsorption, et le tracé d'isotherme d'adsorption ont été décrites.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre traite de la caractérisation de l'adsorbant et de la détermination des facteurs influençant l'adsorption. Nous y analysons la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale et du temps, modélisons l'adsorption à l'aide de différents modèles : Langmuir, Freundlich et Temkin.

III.2. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1. Détermination du pH_{PZC}

Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant élaboré (H_{EPT}) a été déterminé par la méthode de dérivé du pH . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.1.

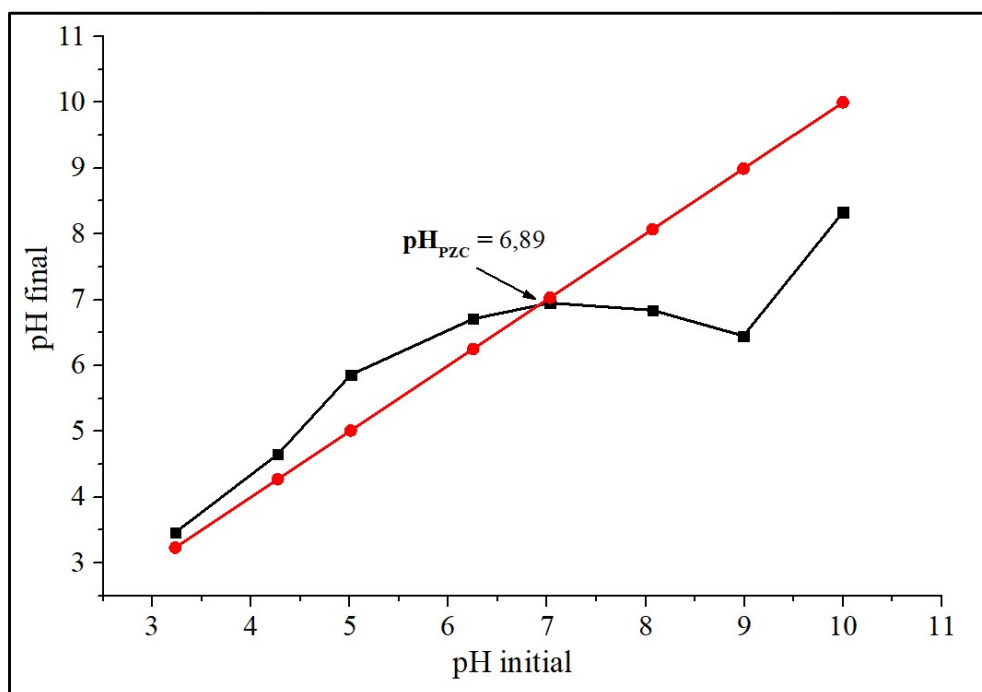


Figure III.1: Détermination de pH de point de charge nulle de H_{EPT}

Le pH_{PZC} est égal à 6,89 pour l'adsorbant H_{EPT} . Cela signifie qu'il est neutre. En dessous de 6,89, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, tandis qu'au-dessus de cette valeur de pH , elle est chargée négativement. Cette caractéristique est essentielle pour comprendre et prédire les interactions de l'adsorbant avec diverses substances en solution [83]. Un résultat proche a été trouvé pour un hydrochar préparé par Khalfi [84].

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Sur la figure III.2, sont présentés les spectres IRTF du précurseur EPT et de l'adsorbant H_{EPT}.

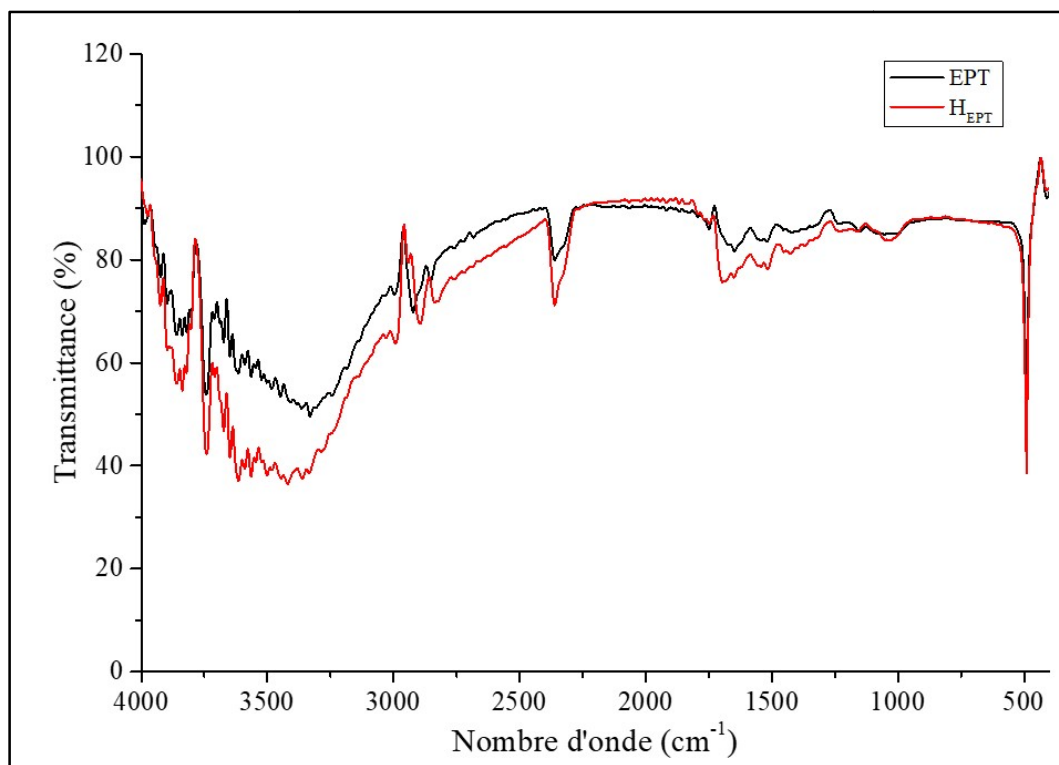


Figure III.2: Spectres IRTF de EPT et H_{EPT}

D'après le spectre infrarouge représenté dans la figure III.2 pour le déchet EPT, plusieurs pics significatifs ont été identifiés à des fréquences spécifiques. Chaque pic correspondant à des groupes fonctionnels potentiels dans l'échantillon analysé. Le pic à $3743,15 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux étirements O-H des alcools libres ou des acides carboxyliques. Le pic à $3330,46 \text{ cm}^{-1}$ pourrait indiquer des étirements N-H des amines ou des amides, ou éventuellement des O-H avec liaison hydrogène [85]. Les vibrations C-H des alcanes sont typiquement observées autour de $2852,2 \text{ cm}^{-1}$, tandis que le pic à $1648,84 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux étirements C=C des alcènes ou à la bande amide I des amides [86].

Et pour le spectre IRTF de l'adsorbant élaboré H_{EPT}, plusieurs pics sont observés à des fréquences spécifiques et on observe qu'ils sont détectés aux mêmes nombres d'ondes que le spectre d'EPT. Les pics à $3741,23$ et $3613,95 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués à des

étirements O-H caractéristiques des alcools libres ou des acides carboxyliques, tandis que le pic à $3421,1 \text{ cm}^{-1}$ pourrait indiquer des étirements N-H des amines ou des amides. Les vibrations C-H des alcanes sont représentées par le pic à $2894,63 \text{ cm}^{-1}$, et les groupes carbonyles comme les aldéhydes, cétones, esters et acides carboxyliques montrent des étirements C=O, par exemple à $1697,05 \text{ cm}^{-1}$. Les pics dans les régions de $1654,62 \text{ cm}^{-1}$ et $1517,35 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués respectivement aux vibrations C=C des alcènes et des aromatiques, ainsi qu'aux déformations C-H des alcanes [87].

Ces attributions sont basées sur les normes de spectroscopie infrarouge, où les fréquences de vibration sont bien établies pour différents groupes fonctionnels. Par exemple, les étirements O-H des alcools sont généralement observés entre 3600 et 3200 cm^{-1} , tandis que les étirements C=O des carbonyles se situent autour de 1700 cm^{-1} . Les étirements des liaisons N-H des amines et des amides sont typiquement dans la région de 3500 à 3200 cm^{-1} , et les vibrations C-H des alcanes sont souvent entre 3000 et 2800 cm^{-1} . Les étirements des liaisons C=C des alcènes et des composés aromatiques sont généralement observés à des fréquences plus basses, autour de 1650 cm^{-1} pour les alcènes et légèrement plus bas pour les aromatiques [88-89].

Le tableau III.1 met en évidence les bandes d'absorption distinctives des principales fonctions chimiques présentes dans l'EPT et l' H_{EPT} .

Tableau III.1. Principales bandes d'absorption IR avec leurs groupements attribués des EPT et H_{EPT}

	<i>Normes de fréquence typiques (cm^{-1})</i>	<i>Fréquence (cm^{-1})</i>	<i>Groupement fonctionnel possible</i>
EPT	3600-3200	3743,15	O-H (alcool/acide carboxylique libre)
	3500-3200	3330,46	N-H (amines/amides) ou O-H (avec liaison H)
	3000-2800	2852,2	C-H (alcanes)
	1680-1620	1648,84	C=C (alcènes) ou Amide I (amides)
H_{EPT}	3600-3200	3741,23	O-H (alcool/acide carboxylique libre)
	3600-3200	3613,95	O-H (alcool/acide carboxylique, liaison H)
	3500-3200	3421,1	N-H (amines/amides) ou O-H (avec liaison H)
	3000-2800	2894,63	C-H (alcanes)
	1750-1650	1697,05	C=O (aldéhydes, cétones, esters, acides carboxyliques)
	1680-1620	1654,62	C=C (alcènes) ou Amide I (amides)
	1600-1500	1517,35	C=C (aromatiques) ou Amide II (amides)

III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de l'analyse par diffractions des rayons X sur EPT et H_{EPT} sont représentés par la figure III.3.

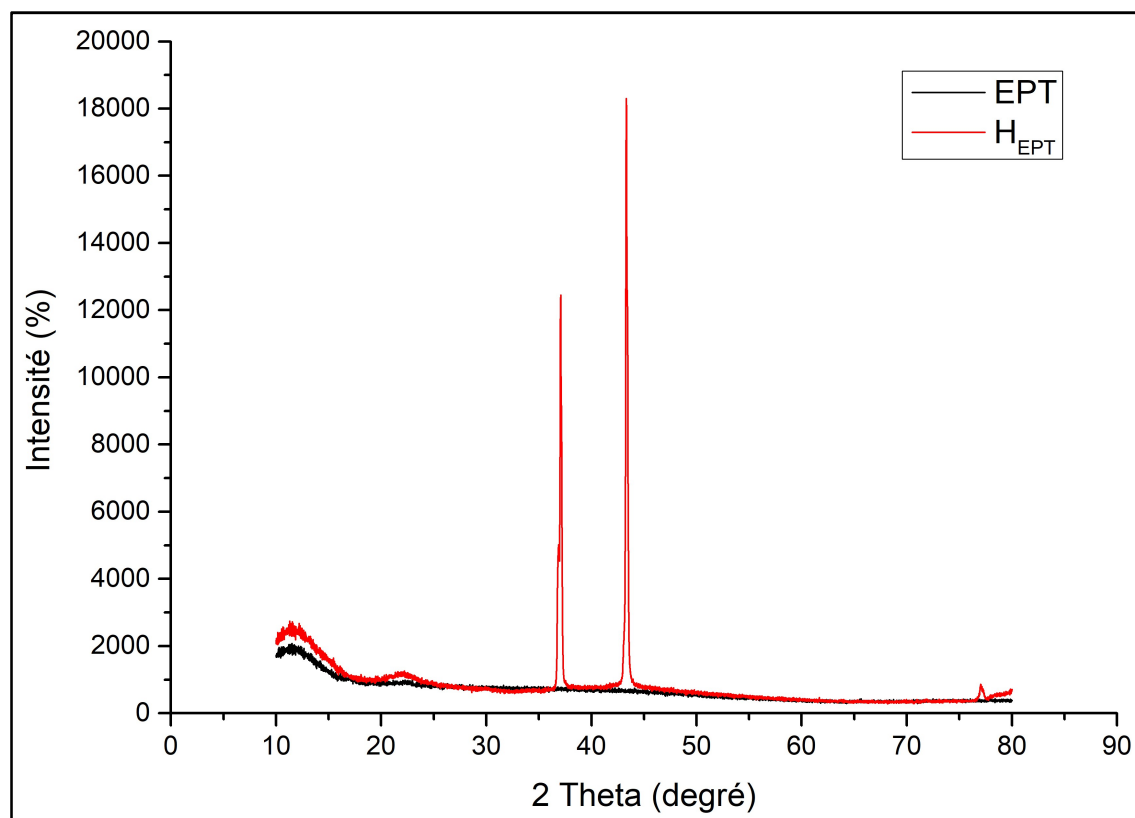


Figure III.3: Diffractogrammes donnés par DRX de H_{EPT} et EPT

Le graphe DRX de EPT ne montre pas de pics nets, ce qui indique une structure principalement amorphe. Les épluchures sont constituées de composés organiques comme la cellulose, l'hémicellulose, la pectine et l'amidon, qui ne présentent pas d'ordre cristallin à longue distance. Cette nette absence de pics confirme que le matériau est désordonné, typique des substances organiques amorphes.

Après carbonisation d'EPT, le graphe DRX d'H_{EPT} montre des pics à 37,07° et 43,33°. Ces pics indiquent la formation de structures plus ordonnées, probablement des structures graphitiques ou d'autres formes de carbone semi-cristallin. Le pic à 43,33° peut être associé au plan (100) du graphite, indiquant une certaine graphitisation du matériau [90]. La carbonisation transforme les composés organiques désordonnés en structures carbonées plus ordonnées, améliorant ainsi les propriétés de l'adsorbant.

III.3. Optimisation des facteurs influençant l'adsorption

III.3.1. Effet de la dose de l'adsorbant

L'influence de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM par H_{EPT} a été étudiée en menant une série d'expériences d'adsorption à différentes doses.

Les résultats de cette étude sont présentés dans les figures III.4. Celle-ci montre comment le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du BM par H_{EPT} varient en fonction de la dose utilisée.

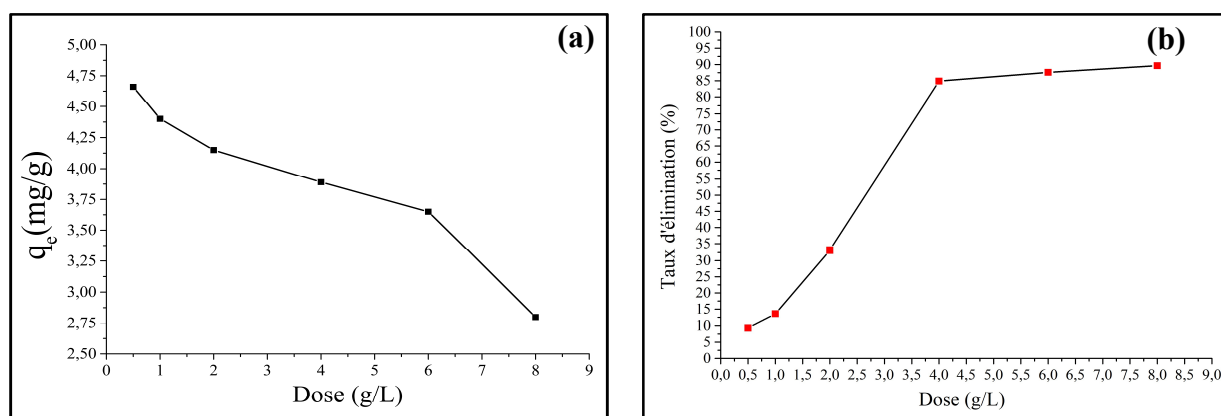


Figure III. 4: Effet de la dose de H_{EPT} sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination du BM (b)

($C_0=25$ mg/L, $V= 50$ mL, $T= 25$ °C, $\Phi = 0,5-1$ mm, pH de la solution, $V_{ag}=150$ trs/min, $t=180$ min)

L'étude de l'effet de la dose d'H_{EPT} sur l'adsorption du colorant BM a révélé des tendances intéressantes. En particulier, les résultats montrent que la capacité d'adsorption diminue de 4,66 à 2,80 mg/g avec l'augmentation de la dose d'adsorbant de 0,5 jusqu'au 8g/L, tandis que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose pour atteindre 89,62 %.

Cette relation inverse entre la capacité d'adsorption et la dose d'adsorbant peut s'expliquer par la saturation des sites disponibles d'adsorption sur la surface d'H_{PET}. À des doses plus élevées, la quantité totale d'adsorbant disponible est plus grande, ce qui signifie qu'il y a plus de sites d'adsorption pour capter les molécules de BM. Cependant, comme la quantité totale de colorant dans la solution est fixe, l'augmentation de la dose d'adsorbant ne conduit pas à une augmentation proportionnelle de la quantité de colorant adsorbé. Par conséquent, la capacité d'adsorption diminue [91].

En revanche, le taux d'élimination de BM augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Cela s'explique par le fait qu'une plus grande quantité d'adsorbant offre plus de sites disponibles pour l'adsorption du colorant, ce qui permet une élimination plus efficace de celui-ci de la solution. Ainsi, même si la capacité d'adsorption diminue, le taux global d'élimination augmente parce qu'une plus grande fraction du colorant est retirée de la solution [91].

La dose optimale déterminée est de 4 g/L. Cette dose sera utilisée pour les prochaines expériences du travail.

III.3.2. Effet du pH

L'influence du pH de la solution de BM sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle entre 2 et 12. Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.5.

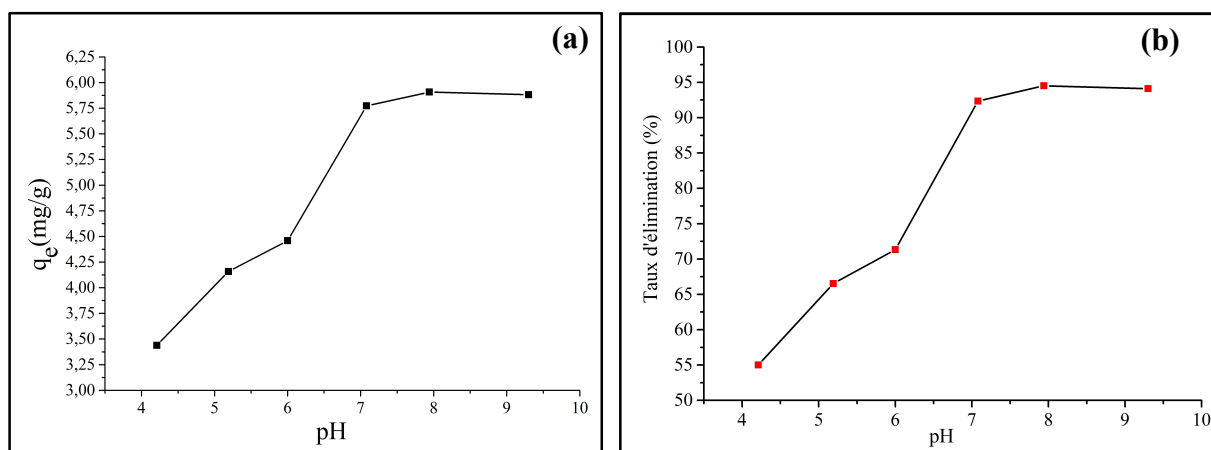


Figure III.5: Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination du BM (b)

($C_0=25$ mg/L, $V=50$ mL, $T=25$ °C, $\Phi = 0,5-1$ mm, dose=4 g/L, $V_{ag}=150$ trs/min, $t=180$ min)

Globalement, les résultats révèlent une augmentation de la capacité d'adsorption de 3,45 jusqu'au 5,77 mg/g et du taux d'élimination de 55 jusqu'au 92,35 % lorsque le pH de la solution BM augmente dans l'intervalle de 3 au 7. Cette observation s'explique par le fait que des conditions alcalines favorisent la création de sites actifs sur l'adsorbant, améliorant ainsi son efficacité pour capturer le colorant BM dans la solution. Au-delà de $\text{pH} > 7$, la variation de la q_e et le pourcentage d'élimination semble nulle, tels que la capacité d'adsorption est de l'ordre de 5,90 avec un pourcentage de 94,11 %.

Cependant, les pH acides, où la charge positive prédomine à la surface de l'adsorbant ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), entraînent des forces de répulsion entre l'adsorbant et les ions positivement chargés du colorant BM, ce qui se traduit par une faible capacité d'adsorption et un taux d'élimination réduit [92].

III.3.3. Effet de la température

L'impact de la température du milieu sur le processus d'adsorption a été étudié à des températures de 30, 40 et 50 °C. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.6.

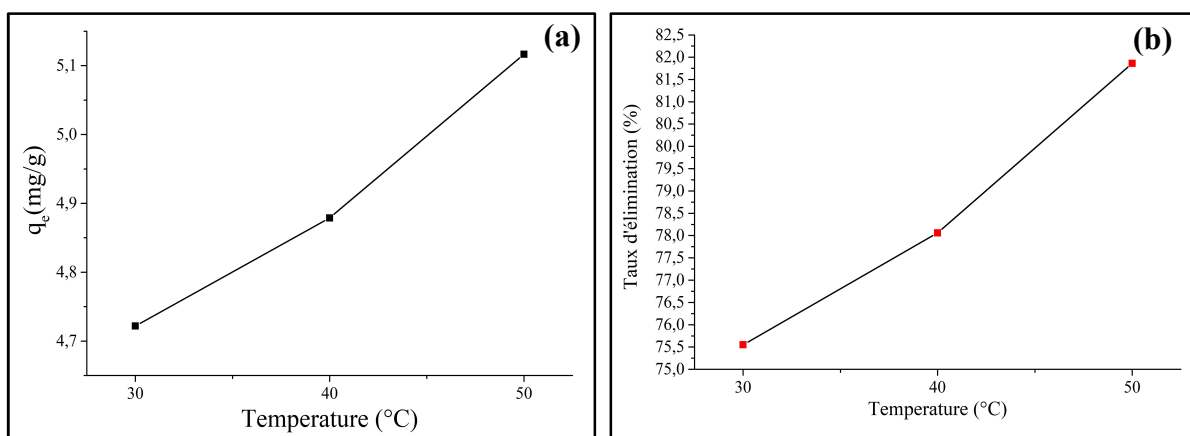


Figure III.6: Effet de la température du milieu sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination (b)

($C_0=25\text{mg/L}$, $V= 50\text{mL}$, pH de la solution, $\Phi = 0,5\text{-}1\text{mm}$, dose=4 g/L, $V_{\text{ag}}=150$ trs/min, $t=180$ min)

D'après cette figure, l'augmentation de la température (30, 40 et 50 °C) provoque une légère augmentation de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du colorant. Cette observation peut être attribuée à plusieurs mécanismes. À des températures plus élevées, l'agitation thermique des molécules dans la solution s'intensifie, favorisant ainsi une meilleure diffusion des molécules de colorant vers les sites actifs de l'adsorbant. Parallèlement, l'augmentation de la température peut réduire la viscosité de la solution, ce qui facilite également la diffusion du colorant vers l'adsorbant. En conséquence, l'augmentation de la température semble bénéficier à la capacité d'adsorption et au taux d'élimination du colorant, principalement en améliorant la diffusion et les interactions entre l'adsorbant et le colorant [93].

III.4. Modélisation d'adsorption

III.4.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du BM par HEPT pendant 300 min (5heures), sont présentés par la figure III.7.

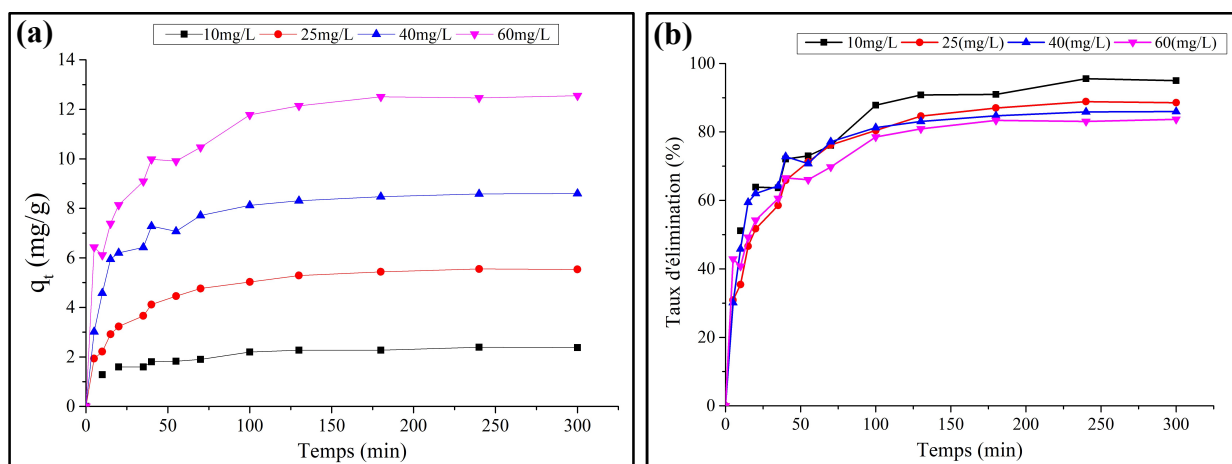


Figure III.7: Effet de la concentration initiale et le temps de contact sur la capacité d'adsorption (a) et le taux d'élimination (b) de BM par HEPT (V= 100 ml, dose = 4 g/L, T = 25 °C, d = 0,5-1mm, pH de la solution, V_{ag} = 150 trs/min)

En analysant la figure III.7 (a), trois phases distinctes sont observées pour toutes les concentrations étudiées :

- La première phase est caractérisée par une augmentation rapide de la capacité d'adsorption dans les premières minutes. Cette montée rapide est due à la grande disponibilité des sites d'adsorption sur l'adsorbant, permettant une adsorption efficace du colorant.
- La deuxième phase (entre 60 et 120 min) montre un ralentissement de q_e , indiquant un début de saturation des pores de l'adsorbant. À ce stade, la compétition pour les sites d'adsorption commence, et la capacité d'adsorption augmente de manière plus modérée.
- Enfin, la troisième phase est marquée par l'atteinte de l'équilibre, où la saturation complète des sites d'adsorption est atteinte. A ce point, la capacité d'adsorption se stabilise, signifiant que l'adsorbant ne peut plus retenir de BM supplémentaire [92].

En analysant la figure III.7 (a), nous pouvons aussi remarquer que le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène se produit car les molécules de bleu de méthylène doivent d'abord atteindre la couche limite, puis diffuser vers la surface de l'adsorbant, et enfin pénétrer dans sa structure poreuse. Ainsi, à des concentrations plus élevées, ce processus complexe prend plus de temps de contact [94].

Et pour la figure III.7 (b), nous constatons que le taux d'élimination de BM varie inversement avec l'augmentation de la concentration initiale, car l'augmentation de la concentration initiale de BM conduit à une saturation plus rapide des sites d'adsorption, diminuant le taux d'élimination par l'adsorbant [92].

Selon la figure III.7, la capacité d'adsorption maximale de H_{EPT} est de 12,51 mg/g, lorsque la concentration initiale de BM est de 60 mg/l. Dans ces conditions, le taux d'élimination du BM atteint 83,61 %.

III.4.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour l'adsorbant est présenté par la figure III.8.

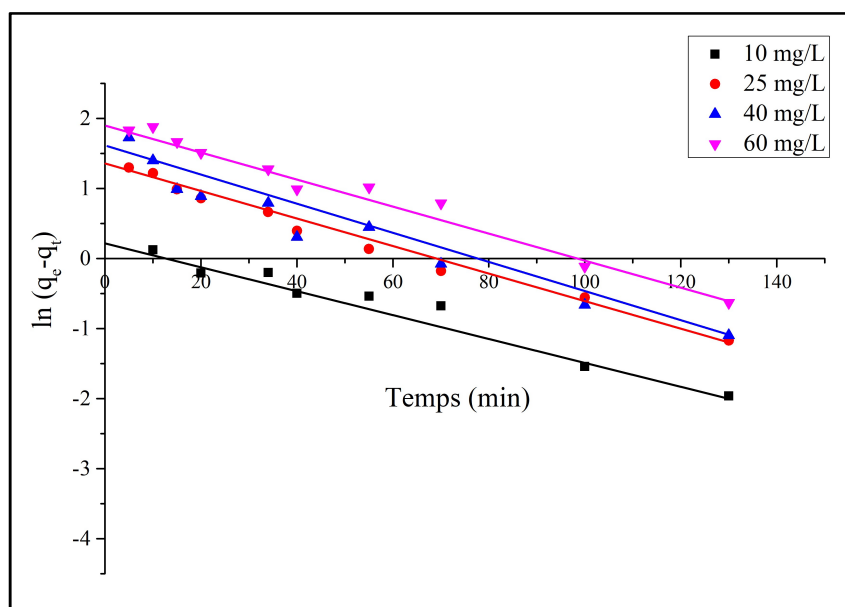


Figure III.8: Modèle du pseudo-première ordre pour l'adsorption de BM sur H_{EPT}

Le tableau III.2 présente les résultats obtenus à partir de la droite dont la pente est $\frac{-K}{2,303}$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln q_e$.

Tableau III. 2: Paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
10	2,41	9,16	0,031	0,929
25	5,60	12,61	0,035	0,955
40	8,52	18,91	0,037	0,968
60	12,67	52,86	0,034	0,931

Les résultats de la modélisation des données expérimentales indiquent que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre n'est pas adéquat pour décrire l'adsorption du BM par l'H_{EPT}. En effet, ce modèle ne présente pas une bonne concordance entre les valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption et celles prédites par le modèle. De plus, le coefficient de corrélation est faible, ce qui indique une mauvaise adéquation du modèle aux résultats expérimentaux observés. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne peut être considéré comme représentatif dans ce contexte spécifique.

III.4.1.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps est présenté dans la figure III.9.

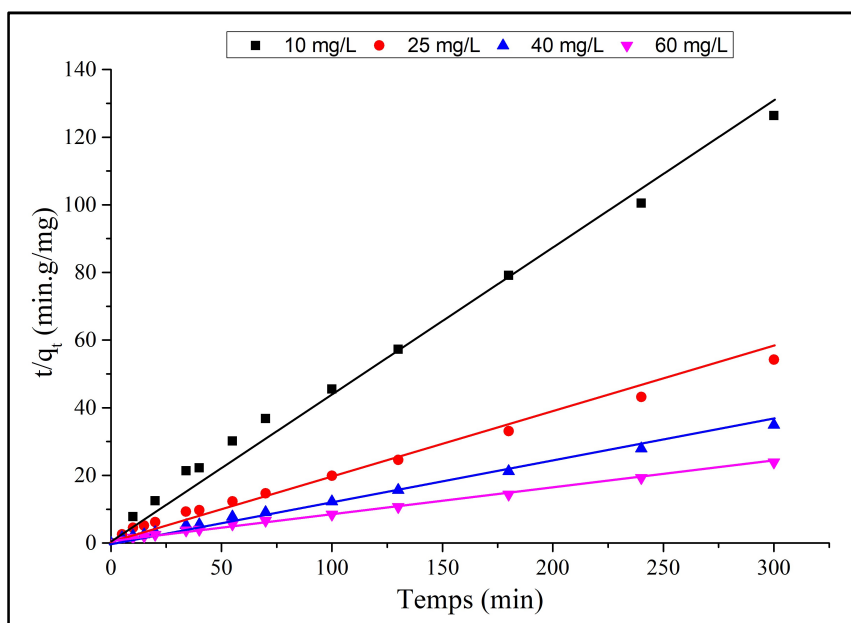


Figure III.9: Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM sur H_{EPT}

Le tableau III.3 récapitule les paramètres du modèle pseudo-deuxième ordre, calculés à partir des pentes $\frac{1}{q_e}$ et des ordonnées à l'origine $\frac{1}{K_2 q_e^2}$.

Tableau III.3: Paramètres du modèle de pseudo-deuxième ordre

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
10	2,41	2,50	0,025	0,9982
25	5,60	5,87	0,011	0,9993
40	8,64	8,91	0,011	0,9996
60	12,67	13,09	0,06	0,9987

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre montre une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux. Selon la figure III.9, ce modèle se révèle le plus fiable pour caractériser la cinétique d'adsorption du BM par H_{EPT}, avec des coefficients de corrélation R^2 significativement plus élevés ($\approx 0,99$) par rapport au modèle de pseudo-premier ordre (**maximum** $\approx 0,97$), indiquant une bonne adéquation des données expérimentales. De plus, comme présenté dans le tableau III.3, la capacité d'adsorption estimée par ce modèle est plus proche de la valeur expérimentale.

Le modèle de pseudo-deuxième ordre indique une chimisorption.

III.4.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est présenté par la figure III.10.

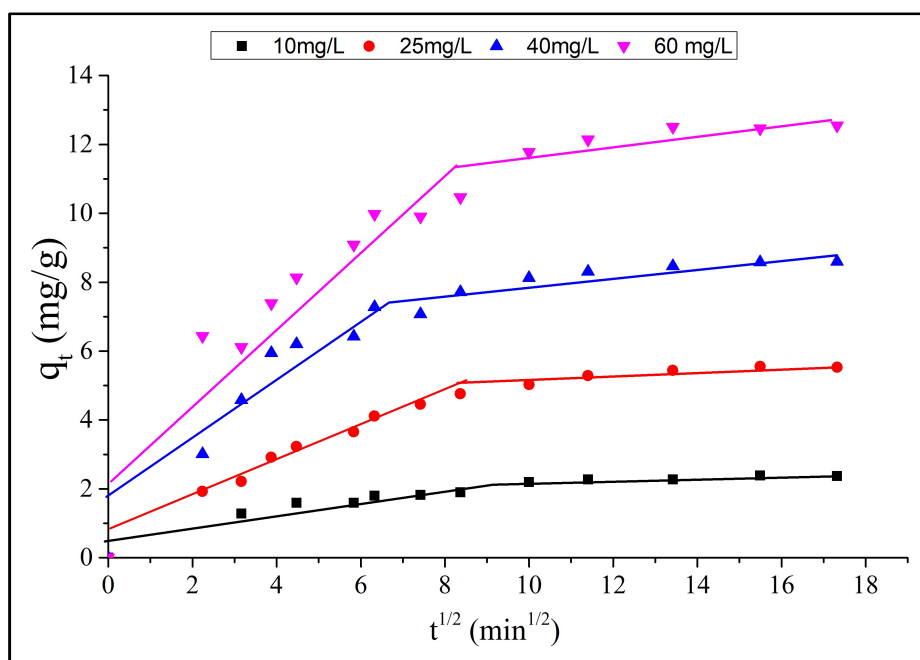


Figure III.10: Application du modèle diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de BM sur H_{EPT}

Le tableau III.4 présente les résultats obtenus à partir du modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau III.4: Constantes de modèle diffusion intraparticulaire

C_0 (mg/L)	K_{int1} (mg/g.min ^{1/2})	X_{i1} (mg/g)	R^2_1	K_{int2} (mg/g.min ^{1/2})	X_{i2} (mg/g)	R^2_2
10	0,119	1,068	0,955	0,027	1,987	0,871
25	0,483	1,322	0,980	0,070	4,546	0,813
40	0,693	3,375	0,921	0,203	7,425	0,876
60	0,757	4,492	0,928	0,097	10,971	0,775

L'illustration graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ révèle une droite dont la pente correspond à la constante de vitesse de diffusion K_{int} .

La figure III.10 montre des courbes non linéaires pour différentes concentrations initiales et n'inclut pas de segments linéaires sur l'intervalle de temps considéré, cela

indique que la cinétique d'adsorption n'est pas dominée par la diffusion intraparticulaire. Cette observation peut être attribuée à l'adsorption des molécules de colorant principalement à la surface externe des matériaux, sans diffusion significative dans leurs pores. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle le colorant est adsorbé sur des sites d'adsorption situés à la surface du solide [95].

Pour résumer, parmi les trois modèles cinétiques évalués, le modèle pseudo-deuxième ordre offre une idéale description globale des résultats expérimentaux observés.

III.4.2. Etude des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption du BM par H_{EPT} à 25 °C est présentée par la figure III.11, qui nous montre que la courbe des isothermes est similaire au type S [96].

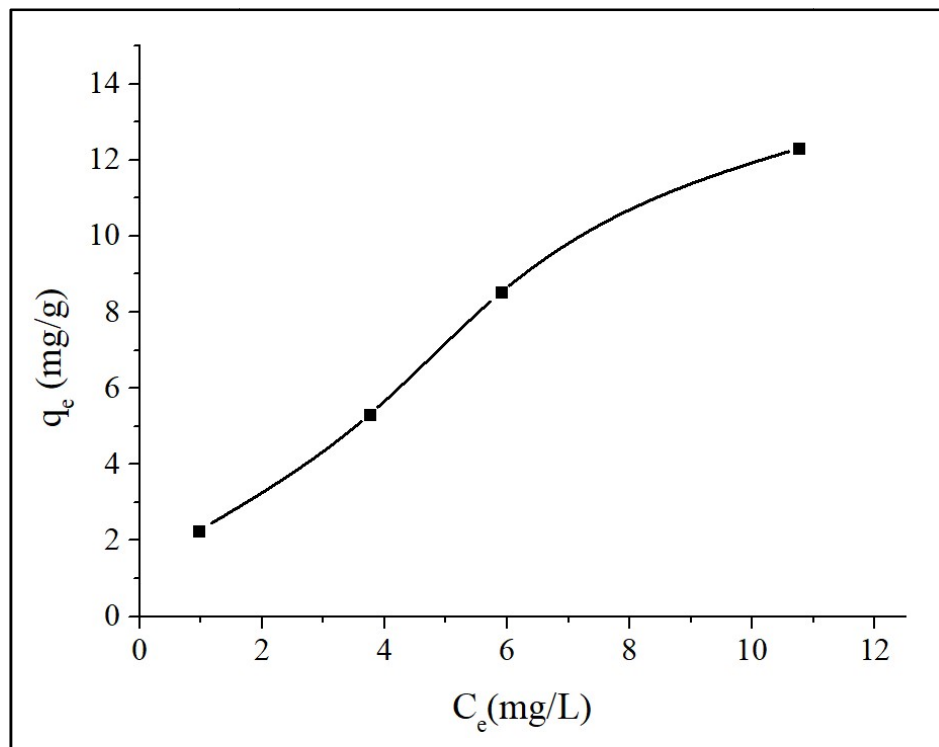


Figure III.11: Isothermes d'adsorption du BM par H_{EPT} à 25 °C

III.4.2.1. Modèle de Langmuir

La modélisation de l'isotherme de Langmuir à température égale à 25 °C est présentée sur la figure III.12. 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 $\frac{1}{b \cdot q_m}$.

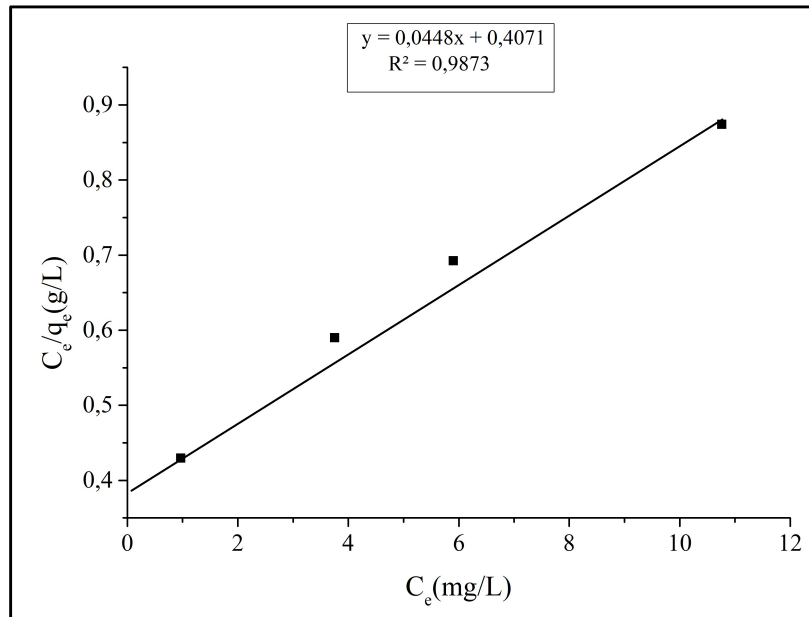


Figure III.12: Application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 25 °C

III.4.2.2. Modèle de Freundlich

La modélisation de l'isotherme de Freundlich à 25 °C est présente sur la figure

III.13. En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ on aura une droite de pente $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

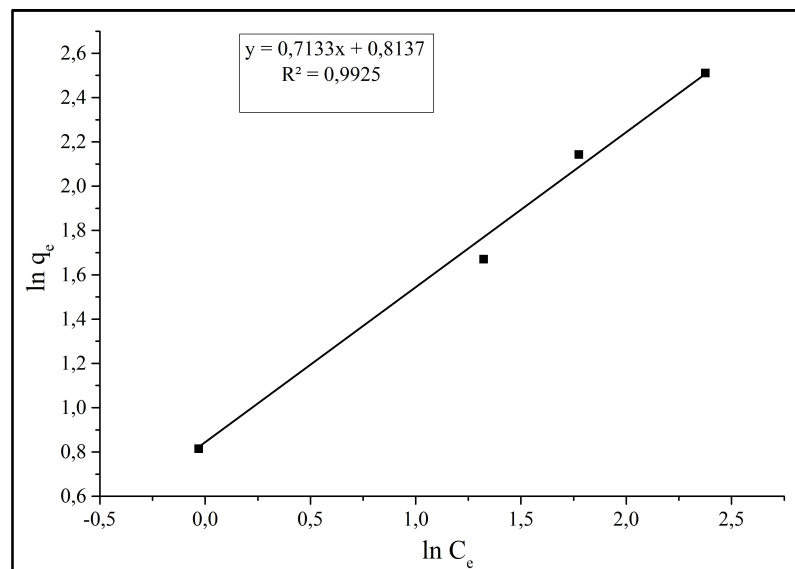


Figure III.13: Application d'isotherme d'adsorption de Freundlich à 25 °C

III.4.2.2. Modèle de Temkin

Pour le modèle de Temkin, nous avons tracé la droite q_e en fonction de $\ln C_e$. La figure III.14 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 $\frac{RT}{b_t} \ln K_t$.

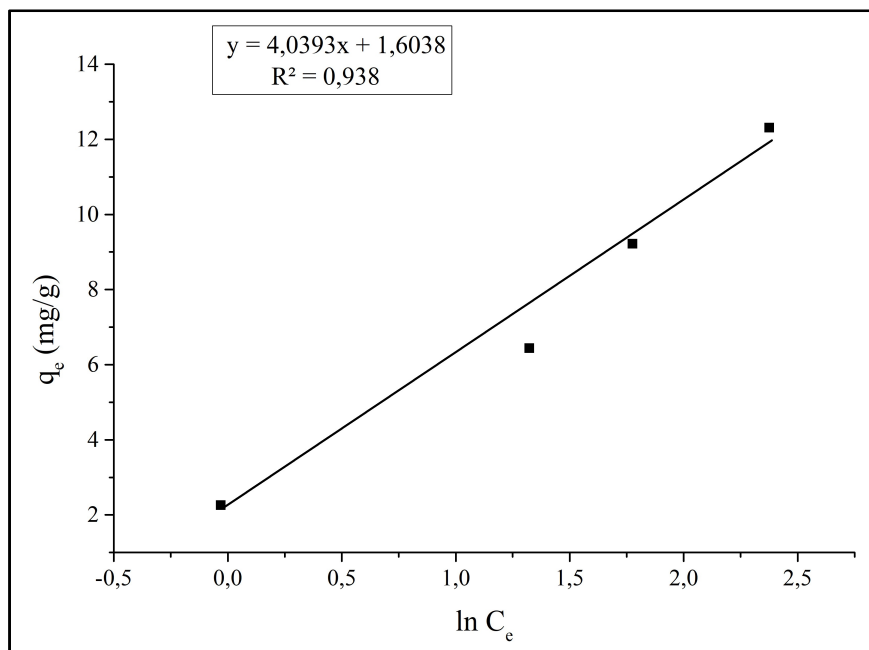


Figure III.14: Application de l'isotherme d'adsorption de Temkin à 25 °C

Le tableau III.5 regroupe toutes les constantes déterminées par modélisation avec l'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin, extrapolées à partir des équations de ces trois modèles.

Tableau III.5: Paramètres isothermes obtenus pour l'adsorption de BM sur H_{EPT} à 25 °C

Isothermes	Paramètres	
		R^2
<i>Langmuir</i>	K_L (l/mg)	0,1101
	q_m (mg/g)	22,321
	R^2	0,9925
<i>Freundlich</i>	K_f (mg ^{1-1/n} L ^{-(1/n)} /g)	2,2563
	$1/n$	0,7133
	R^2	0,9380
<i>Temkin</i>	K_t (L/mg)	1,4870
	b_t	4,0393

Selon le tableau **III.5**, l'isotherme de Freundlich présente le coefficient de corrélation le plus élevé (0,99) par rapport aux isothermes de Langmuir (0,98) et de Temkin (0,93), ce qui indique que l'isotherme de Freundlich offre une meilleure description du processus d'adsorption. Cela suggère que l'adsorption du BM sur la surface de l'adsorbant H_{EPT} est de nature multicouche. De plus, la valeur de $1/n$ pour H_{EPT} est de 0,7133 ($0,5 < 1/n < 1$), ce qui signale un processus d'adsorption intermédiaire.

Et d'après le modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale de BM par H_{EPT} est 22,32 mg/L.

III.5. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a fourni une caractérisation de l'adsorbant et a mis en évidence les principaux facteurs influençant l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été soigneusement analysée, et les modèles d'adsorption ont été utilisés pour mieux comprendre les mécanismes fondamentaux. De plus, l'étude des isothermes d'adsorption a permis de déterminer les capacités et les efficacités des différents modèles, apportant des informations précieuses pour l'optimisation des processus d'adsorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, cette étude a démontré le potentiel des épiluchures de pomme de terre carbonisées hydrothermiquement (H_{EPT}) comme adsorbant efficace pour l'élimination du bleu de méthylène (BM). Les résultats obtenus montrent une performance notable de l'adsorbant, tant sur le plan de la capacité d'adsorption que de l'optimisation des conditions opératoires.

Premièrement, la caractérisation de l'adsorbant a révélé un pH du point de charge nulle de 6,89, indiquant que l'adsorbant possède des propriétés de surface favorables à l'adsorption du BM (colorant basique). L'analyse par la spectroscopie IRTF a montré que les groupements fonctionnels existants à la surface de l'adsorbant sont globalement les fonctions hydroxyle, méthyle et cétone, jouant le rôle de sites d'adsorption. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la présence de structures graphitiques ou d'autres formes de carbone semi-cristallin.

L'effet de la dose a montré que la capacité d'adsorption diminue avec une augmentation de la dose, tandis que le taux d'élimination augmente. La dose optimale a été déterminée à 4 g/L, correspondant à une masse de 0,2 g. Concernant l'effet du pH, il a été observé que la capacité d'adsorption augmente significativement avec le pH, passant de 3,45 à 5,9 mg/g, tandis que le taux d'élimination progresse de 55 à 95 %. L'effet de la température a également été étudié, révélant une amélioration de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination entre 30 et 50°C. Cette observation indique que l'adsorption est favorisée à des températures plus élevées.

La concentration initiale de BM, variant de 10 à 60 mg/L, a montré un effet positif sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination. Les modèles cinétiques ont été évalués et il a été déterminé que le modèle de pseudo-deuxième ordre offre une meilleure corrélation avec les données expérimentales, suggérant que l'adsorption est principalement contrôlée par des mécanismes chimiques plutôt que physiques. De plus, le modèle de Freundlich a mieux décrit l'isotherme d'adsorption. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est égale à 22,32 mg/g.

Ces résultats montrent que les épiluchures de pomme de terre carbonisées hydrothermiquement sont un adsorbant prometteur pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Cette approche offre une solution durable et respectueuse de l'environnement, tout en valorisant un déchet alimentaire abondant.

Références bibliographiques

-
- [1]: P. McKendry (2002) : Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresour Technol, pp. 37–46.
- [2] : Q.V. Bach, K.Q. Tran, O. Skreiberg, R.A. Khalil & A.N. Phan (2014): Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. Fuel 137, 375–383.
- [3] : S.M. Heilmann, J.S. Molde, J.G. Timler, B.M. Wood, A.L. Mikula, G.V. Vozhdayev, E.C. Colosky, K.A. Spokas & K.J. Valentas (2014) : Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. Environ. Sci. Technol, 48, 10323–10329.
- [4] : T. Wang, Y. Zhai, H. Li, Y. Zhu, S. Li, C. Peng, B. Wang, Z. Wang, Y. Xi, S. Wang & C. Li (2018) : Co-hydrothermal carbonization of food waste-woody biomass blend towards biofuel pellets production. Bioresour Technol, 267, 371–377.
- [5] :N. Sifoun (2019) : Valorisation de sous-produits d’agro-ressources locales dans diverses applications environnementales. Thèse de doctorat. Université M’HAMED BOUGARA Boumerdes.
- [6] : R. Mahajan : Source de la biomasse. <https://steamaxindia.com/biomass-sources-in-india/>(20 JUIN 2024).
- [7] : M. Briand (2021) : Conception et évaluation d’un procédé de liquéfaction hydrothermale en vue de la valorisation énergétique de résidus agroalimentaires. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Lyon.
- [8] : P. G. Marakana & A. Dey (2021) : Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications Science Direct. [Journal of environmental chemical engineering](https://doi.org/10.1016/j.jce.2021.100500).
- [9] : E. Sjostrom (1993) : Wood chemistry : Fundamentals and Applications. Second Edition. Academic Press.
- [10] : M. Guillot (2014) : Etude du traitement de la biomasse par voie hydrothermale pour la récupération de molécules et de minéraux à haute valeur ajoutée. Thèse de doctorat. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.
- [11] : A.W. Glazer & H. Nikaido (1995) : Microbial Biotechnology : fundamentals of applied microbiology. W.H. Freeman.
- [12] : M. K. Reddy : ‘Amino acids’, Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/amino-acid>. (2024).
- [13] : E. Berl & A. Schimdt (1928) : Uber das verhalten der cellulose bei der druckerhitzung mitwasser. Liebigs Ann Chem, 461 :192-220, 1928.
- [14] : E. Berl & A. Schimdt (1932) : Die inkohlung von cellulose und lignin in neutralem medium. Liebigs Ann Chem., 493(1) :97.
- [15] :D. Kreulen & F. K. van Selms (1957): Thermische zersetzung van lignin and humin

bei relativ niedrigen temperaturen. *Brennstoffchemie*, 38 :49-54.

- [16] :I. Criscuolli & C.Rumpel (2013) :« Can biochar and hydrochar stability be assessed with chemical methods? ». *Organic Geochemistry*, 60, 40-44.
- [17] :M. Lucian & L. Fiori (2017) : Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design. 1-18.
- [18] :V. Benavente, E. Calabuig& A. Fullana (2015) : Valorisation des déchets agro-industriels humides par carbonisation hydrothermale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 89-98.
- [19] : AL. Makel, M. Benavente & V. Fullana (2015) : Carbonisation hydrothermale de biomasse lignocellulosique : effet des conditions de procédé sur les propriétés des hydrochars. *Applied Energy* 155, 576-584.
- [20] : Ž. Knez, E. Markočič, M.K. Hrnčič, M. Ravber & M. Škerget (2015) : Eau à haute pression reformage de la biomasse pour l'énergie et la chimie : une brève revue. *Journal of Supercritical* 96, 46-52.
- [21] : T. Gu (2013) : Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production (Dordrecht: Springer Netherlands).
- [22] : H. B. Sharma, A. K. Sarmah & B. Dubey (2020) : “Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 123.
- [23] :N. Metoule & C. Terence (2019) : Etude d'un procédé hydrothermal dédié aux traitements des déchets amiantés. Thèse de doctorat. Université de Marseille.
- [24] : L. Ndiaye (2023) : Essais de conception d'un réacteur de carbonisation hydrothermale (HTC) à l'université assane seck de ziguinchor dans le cadre du projet bio4africa. Mémoire de master. Université de assane seck de ziguinchor.
- [25] :A comparative study for the organic byproducts from hydrothermal carbonizations of sugarcane bagasse and its bio-refined components cellulose and lignin - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-hydrothermal-carbonization-HTC-reactor-A-Stainless-steel-vessel-B_fig2_325522678.
- [26] :A. Missaoui (2019) : Etude de la conversion de la biomasse en energie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits. Thèse de doctorat.
- [27] : A. Smith & B. Jones (2018) : High-quality Hydrothermal Carbonization of Biomass. *Journal of Sustainable Energy*, 10(2), 45-58.
- [28] : S. Zhang, X. Zhu, S. Zhou & H. Shang (2018) : Hydrochar Production from Hydrothermal Carbonization. *Renewable Energy Journal*, 25(4), 112-125.
- [29] : D. White& E. Black (2019) : Influence of Reaction Parameters on Hydrothermal Carbonization Products. *Biomass Conversion and Management*, 15(3), 78-91.

-
- [30] : R.P. Ipiales, M.A. De la Rubia, E. Diaz, A.F. Mohedano & J.J. Rodriguez (2021) : Methane-Rich Gas Production in Hydrothermal Carbonization. *Energy & Fuels Journal*, 30(1), 20-33.
- [31] : G. Taylor & H. Wilson (2017) : Phenolic Compounds in Hydrothermal Liquefaction Liquids. *Bioresource Technology Reports*, 8(2), 65-72.
- [32] : L.T.Tien (2019) : Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: effect of process parameters on product yield. 79pages.
- [33] : K.Fakkaw (2016) : Évaluation des réactions de carbonisation hydrothermale pour les matières fécales ; Traitement des boues et production d'hydrochar. 142pages.
- [34] : H. S. Kambo & A. Dutta (2015) : A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 359-378.
- [35] : Z. Robbiani (2013) : « Conception et construction d'un prototype d'unité de recherche HTC pour les pays en voie de développement ».
- [36] : E. Atallah, W. Kwapinski, M. N. Ahmad, J. J. Leahy & J. Zeaiter (2019) : Effect of water-sludge ratio and reaction time on the hydrothermal carbonization of olive oil mill wastewater treatment Hydrochar characterization. *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, p.100813.
- [37] : T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li & G. Zeng (2018) : A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 223–247.
- [38] : J. Akhtar & N.A.S. Amin (2011) : A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15.
- [39] : N.Y. Acelas, D.P. López, D.W.F. Brilman, S.R.A. Kersten & A.M.J. Kootstra (2014) : Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresour Technol.* 174, 167–175.
- [40] : A.R.K. Gollakota, N. Kishore & S.Gu (2017) : A review on « hydrothermal liquefaction of biomass ». *Energy REV*.
- [41] : A.O. Sánchez (2019) : Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection. Milieux fluides et réactifs. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- [42] : F. Bendjeriou (2009) : Préparation d'un adsorbant à partir de noyaux d'olive. Mémoire de master. Université SAAD DAHLEB de Blida.
- [43] : L. Lian, L. Guo & C. Guo (2008) : Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 126-131.
- [44] : E.G. Bonfati & F. S. Sciacca (2008) : Le processus d'Adsorption dans le traitement des eaux industrielles. SlidePlayer.fr, <https://slideplayer.fr/slide/1628540/>, (12 JUIN 2024).

-
- [45]: C. Bauer, P. Jacques & A. Kalt (2001): Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry.*, 140, 87-92.
- [46] : H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira & R. Mosrati (2011) : Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, p. 209-238.
- [47] : B. Acemioglu (2005) : Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, *Chemical Engineering Journal*, 106 : 73-81.
- [48] : M. Liu, Q. Chen, K. Lu, W. Huang, Z. Lü, C. Zhou, S. Yu S & C. Gao (2017) : High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*, 173 : 135-143.
- [49] : A. Jarmany, A. Kheribech & M. Mountadar (2002) : La décoloration des rejets liquides de textile par électrocoagulation. *Physical and Chemical News*, 6 : 101-109.
- [50] : S.Hammami (2008) : Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat en Géo-matériaux. Université Paris-Est et Tunis El Manar.
- [51] : M. Kornaros & G. Lyberatos (2006) : Biological treatment of wastewaters from a dyes manufacturing company using trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 136 : 95- 102.
- [52] : R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li & L. Zou (2008): Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, 99 : 2938-2946.
- [53] : N. Yeddou-Mezenner (2010) : Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste. *Desalination*, 262 : 251-259.
- [54] : C. Pelekani & V. L. Snoeyink (2001) : A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated Carbon : the importance of pore size distribution. *Carbon*, 39 : 25-37.
- [55] : S. Moreau (2020), l'adsorption et l'environnement, *Culture Science Chimie*.
- [56]:R. Han, W. Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang, J. Shi(2006): Biosorption ofmethylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*,156-162.
- [57]: G. K. Parshetti, S. Chowdhury, R. Balasubramanian (2014) : Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removalof textile dyes from contaminated waters », *Bioresource Technology*, 310-319.
- [58]:A. Aarfane, S. Tahiri, A. Salhi, G. El kadiri boutchich, M. Siniti, M. Bensitel, B. Sabour& M. El krati (2015): Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse: kinetic and thermodynamic study. 2944-2957.

-
- [59] : Y. Houa, G. Huanga, J. Lia, Q. Yangc, S. Huanga & J. Caia (2019) : Hydrothermal conversion of bamboo shoot shell to biochar: Preliminary studies of adsorption equilibrium and kinetics for rhodamine B removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 143 104694
- [60] : M.A. Al-Ghouti & R.S. Al-Absi (2020) : Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports* 10 :15928.
- [61] : N.A.Hamid & J.J.You (2020) : Mangosteen Peel-Derived Hydrochar Prepared via Hydrothermal Carbonization for Methylene Blue Removal. *Earth and Environmental Science* 765 012114.
- [62] : N. Ayedi, B. Rzig & N. Bellakhal (2023) : Catalytic Hydrothermal Carbonization of Olive Wood Charcoal for Methylene Blue Adsorption from Wastewater: Optimization, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chemistry Africa*. <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00628-0>
- [63] : R. Saini, M. Pandey, R.K. Mishra & P. Kumar (2024) : Adsorption potential of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of waste biomass towards the removal of methylene blue dye from wastewater. *Conversion de biomasse et bioraffinerie*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05743-7>
- [64] : H. Alioui (2008) : adsorption du toluène et de xylène sur charbon actif modifié et non modifié. Mémoire de magister, Université de Blida.
- [65] : H.M.H. Gad, H.A. Omar, M.H. Khalil & M. R. Hassan (2013) : Factors affecting sorption of Pb (II) from aqueous solutions using sawdust based activated carbon. *Journal of American Science*, Vol. 9(10), p. 95–106.
- [66] : N. Boudesocque (2007) : Application à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux. Thèse de doctorat, université de Limoges.
- [67] : F. Serna, J. Lagneau & J.M. carpentier (2014) : La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques.
- [68] : O. Khelifi, I. Mehrez, W. Ben salah, F. Ben salah, M. Younsi, M. Nacef & A.M. Affoune (2016) : Étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne. *Larhyss Journal*. pp. 135-148.
- [69] : Cf. G. Bruhat (2005), *Optique*, sixième édition, Dunod : § Spectrophotométrie.
- [70] : A. Bernou & M. Boucendala (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.
- [71] : G. Xiao, L. Fu, A. Li (2012) : Enhanced adsorption of bisphenol a from water by acetylaniline modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent : Effect of the cross-linked bridge. *Chemical Engineering Journal* 191, 171.
- [72] : J. Huang, X. Wu, H. Zha, B. Yuan, S. Deng (2013) : A hypercross linked poly(styrene-co-divinyl benzene) PS resin as a specific polymeric adsorbent for adsorption of 2-naphthol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 218-267.

-
- [73]: F. Ge, M. Li, H. Ye, B. Zhao (2012): Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 211-212.
- [74]: S. Li, Y. Gong, Y. Yang, C. He, L. Zhu, L. Sun, D. Shu (2015): Recyclable CNTs/Fe₃O₄ magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. *Chemical Engineering Journal*.
- [75]: Y. Li, X. Li, J. Chu, C. Dong, J. Qi & Y. Yuan (2010): Synthesis of core-shell magnetic molecular imprinted polymer by the surface RAFT polymerization for the fast and selective removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions. *Environmental Pollution*.
- [76]: Y. Zhou, P. Lu, J. Lu (2012): Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*.
- [77]: L. Zhang, J. Lv, T. Xu, L. Yang, X. Jiang, Q. Li (2013): Separation and Purification Technology.
- [78]: Z. Marzougui (2016): Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. *Polymères*. Université de Lyon. Université de Sfax. Faculté des sciences.
- [79]: S. V. Kurkov & T. Loftsson (2013): Cyclodextrins. *International Journal of Pharmaceutics*.
- [80]: M. Prabakaran & J. F. Mano (2006): Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices. *Carbohydrate Polymers*.
- [81]: Y. G. Abdou El-Reash, M. Otto, I. M. Kenawy & A. M. Ouf (2011): Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- [82]: A. Arkhis, A. Elaissari, T. Delair, B. Verrier & B. Mandrand (2006): Capture of Enveloped Viruses Using Polymer Tentacles Containing Magnetic Latex Particles. *Journal of Biomedical Nanotechnology*.
- [83]: Zoes, V., Dinel, 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.
- [84]: I. Khalfi (2022): Elaboration d'un adsorbant à partir d'un matériau lignocellulosique pour l'élimination des polluants en solution aqueuse. Mémoire master. Université de Bouira.
- [85]: B.M. Cherian, L.A. Pothan, T. Nguyen-Chung, G. Mennig, M. Kottaisamy, S. Thomas (2008). A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56 5617–5627.
- [86]: X. Zhu, Y. Liu, C. Zhou, G. Luo, S. Zhang, J. Chen (2014). A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline, *Carbon* 77 627–636.

-
- [87] : D. Huang, J. Wu, L. Wang, X. Liu, J. Meng, X. Tang, C. Tang, J. Xu (2019). Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterial in water, *Chemical Engineering Journal*.358 1399-1409.
- [88] : M. Pelletier. « Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : le cas des phyllosilicates 2 :1 ». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2018.
- [89] : D. Gennet & C.Ley (2004). Introduction à la spectroscopie infrarouge (I.R). Culture Sciences Chimie.
- [90] : G. Huang, Y. Wang, T. Zhang, X. Wu, J (2019). Cai, High-performance hierarchical Ndoped porous carbons from hydrothermally carbonized bamboo shoot shells for symmetric supercapacitors, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 96 672–680.
- [91] : K.M. Kifuani, A.K.K. Mayeko, P.N. Vesituluta, B.I. Lopaka, G.E. Bakambo, B.M. Mavinga & J.M. Lunguya (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 Science*. 12(1): 558-575.
- [92] : N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane (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). *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 (11) 3295-3306.
- [93] : F.M. Benhafs, S.Kacha, A.Leboukh & K.Djamel Blaid (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science* 31(2) 109-126.
- [94] : S. Senthilkumar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam (2005): Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid Interface Science*, 284 : 78-82.
- [95] : F.Renault (2010). Développement et évaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de doctorat. Université de Besançon.
- [96] : S.Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemists' Society*, 60(2): 309.