

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire Matériaux et Développement Durable



Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et Environnement

Traitement des eaux polluées par des nouveaux adsorbants

Présenté par : Souhila BETTAYEB

Sous la Direction de M : Hakim LOUNICI Professeur

Présenté(e) et soutenue publiquement le (14/02/2026)

Composition du jury :

Mme ARRAR Jazia	Présidente	Professeur	ENP/ALGER
Mr Hakim LOUNICI	Rapporteur	Professeur	UAMO/BOUIRA
CHERGUI Abdelmalek	Examineur	Professeur	ENP/ALGER
KERCHICH Yacine	Examineur	Professeur	ENP/ALGER
KADOUCHE Slimane	Examineur	MCA	UMMTO
CHEKIR Nadia	Examinatrice	MCA	USTHB

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire Matériaux et Développement Durable



Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et Environnement

Traitement des eaux polluées par des nouveaux adsorbants

Présenté par : Souhila BETTAYEB

Sous la Direction de M : Hakim LOUNICI Professeur

Présenté(e) et soutenue publiquement le (14/02/2026)

Composition du jury :

Mme ARRAR Jazia	Présidente	Professeur	ENP/ALGER
Mr Hakim LOUNICI	Rapporteur	Professeur	UAMO/BOUIRA
CHERGUI Abdelmalek	Examineur	Professeur	ENP/ALGER
KERCHICH Yacine	Examineur	Professeur	ENP/ALGER
KADOUCHE Slimane	Examineur	MCA	UMMTO
CHEKIR Nadia	Examinatrice	MCA	USTHB

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة امتزاز صبغة كاتيونية، الميثيلين الأزرق، على نوعين جديدين من الممتزات الخام ذات الأصل النباتي. المواد الممتزة المستخدمة هي مخاريط الصنوبر (PP) وقشور اللوز (PA). تم تحضير هذه الممتزات وتمييزها باستخدام تقنيات FTIR و XRD و XRF و SEM و EDX. كشفت الدراسة عن قدرة إزالة مثيرة للاهتمام لكلا الممتزين، مع تميز قشور اللوز (PA) بقدرة امتزاز أفضل وعملية تلقائية. تم دراسة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز مثل الرقم الهيدروجيني، حجم الجزيئات، سرعة التحريك، جرعة الممتز، والتركيز الأولي للميثيلين الأزرق. بالنسبة لمخاريط الصنوبر (PP)، تؤثر جميع هذه العوامل بشكل كبير على كفاءة إزالة الميثيلين الأزرق. بينما بالنسبة لقشور اللوز (PA)، فإن بعض العوامل مثل الرقم الهيدروجيني والتحريك لا تلعب دورًا كبيرًا في عملية الامتزاز. كشفت نمذجة الحركيات والامتزاز المتساوي أن الامتزاز الكيميائي كان سهلاً نسبيًا وذو خاصية ماصة للحرارة لكلا الممتزين. اتبعت حركيات الامتزاز نموذج الدرجة الثانية الكاذب لكلا النظامين. الانتشار داخل الجزيئات ليس هو الخطوة المحددة الوحيدة في عملية امتزاز الـ BM على المادتين المازتين. تمثلت متساوية فروندليش أفضل تمثيل لعملية امتزاز الـ BM على كلتا المادتين، خصوصًا عند التركيزات المنخفضة.

الكلمات المفتاحية: مخاريط الصنوبر، قشور اللوز، أصباغ النسيج، الميثيلين الأزرق، الامتزاز، الحركيات، الامتزاز المتساوي.

Abstract

This study focuses on the adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto two novel raw adsorbents of plant origin. The adsorbents used are pine cones (PP) and almond peels (PA). These adsorbents were prepared and characterized using FTIR, XRD, XRF, SEM, and EDX techniques. The adsorption study revealed an interesting removal capacity for both adsorbents, with PA demonstrating better adsorption capacity and spontaneity. Parameters influencing adsorption, such as pH, particle size, agitation speed, adsorbent dosage, and initial methylene blue concentration, were studied. For PP, all these parameters significantly affect the removal efficiency of methylene blue. In contrast, for PA, parameters such as pH and agitation play a less critical role in the adsorption process. The modeling of adsorption kinetics and isotherms revealed relatively easy chemical adsorption with an endothermic property for both adsorbents. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model for both systems. Intraparticle diffusion is not the only rate-limiting step in the adsorption of BM onto the two adsorbents. The Freundlich isotherm best represents the adsorption of BM on both adsorbents, especially at low concentrations.

Keywords: pine cone, almond peel, textile dyes, methylene blue, adsorption, kinetics, isotherms.

Résumé

Le présent travail consiste en l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique, bleu de méthylène, sur deux nouveaux adsorbants bruts d'origine végétale. Les adsorbants utilisés sont les pommes de pin (PP) et les pelures d'amande (PA). Ces adsorbants ont été préparés et caractérisés par FTIR, DRX, FRX, MEB et EDX. L'étude de l'adsorption a révélé une capacité d'élimination intéressante des deux adsorbants bien que les PA se distinguent par une capacité meilleure et la spontanéité de l'adsorption. Les paramètres influençant l'adsorption tels que le pH, la granulométrie, la vitesse d'agitation, la dose de l'adsorbant, et la concentration initiale du BM ont été étudiés. Pour les PP, tous ces paramètres ont une grande influence sur le rendement d'élimination du bleu de méthylène. Tandis que pour les PA, certains paramètres comme le pH et l'agitation ne jouent pas un grand rôle dans le processus d'adsorption. La modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption a révélé une adsorption chimique relativement facile avec la propriété endothermique pour les deux adsorbants, la cinétique de l'adsorption a une vitesse d'ordre deux pour les deux systèmes. La diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante dans l'adsorption du BM sur les deux adsorbants. L'isotherme de Freundlich est celle qui représente le mieux l'adsorption du BM sur les deux adsorbants surtout à faible concentrations.

Mots clés : pomme de pin, pelures d'amande, colorants textiles, bleu de méthylène, adsorption, cinétique, isothermes.

Remerciements

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de matériaux et développement durable de l'université de Bouira.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon Directeur de thèse le professeur DROUICHE Madani qui m'a permis de faire mon premier pas dans la réalisation de ce travail.

Je remercie très chaleureusement mon Co-Directeur de thèse Mr LOUNICI Hakim et je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa patience énorme, sa disponibilité, son soutien indéfectible et ses précieux conseils.

Je tiens également à exprimer mes plus vifs remerciements à la présidente de jury Mme ARRAR Jazia, et aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

Je remercie sincèrement ma chère mère pour sa patience, ses prières et ses encouragements.

Ma gratitude et mes chaleureux remerciements vont particulièrement à Mme MERAKCHI de m'avoir poussée à reprendre mon travail, je la remercie pour ses encouragements, pour la volonté qu'elle a ravivée en moi pour finir ce travail.

Mes remerciements vont également au directeur et aux ingénieurs du laboratoire de recherche de physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à tout le staff du département Génie de l'environnement de l'école polytechnique d'Alger en particulier Mme BOUAM Hamida.

Dédicace

A la mémoire de mon cher père

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale20

Partie 1 : Synthèse bibliographique

**Chapitre 1 : Sources de pollution de l'eau et méthodes de traitement
..... 25**

1.1. Industries responsables des rejets de colorants26

1.2. Différents types de polluants dans les sources d'eau.....28

1.2.1. Contamination géogénique..... 28

1.2.2. Contamination industrielle 29

1.2.2.1. Pollution chimique..... 29

1.2.2.2. Plastiques 30

1.2.2.3. Industrie pharmaceutique.....31

1.2.2.4. Industrie textile.....31

**1.2.3. Contamination des eaux de surface et souterraines par des métaux toxiques
dus aux activités minières 32**

1.2.4. Pollution inorganique provenant de l'élevage et de l'aquaculture.....33

1.2.5. Pollution de l'eau par les activités agricoles.....33

1.2.6. Autres polluants émergents.....34

1.3. Méthodes de traitement des eaux polluées avec des colorants textiles...35

1.3.1. Approches physiques.....35

1.3.2. Approches chimiques.....36

1.3.3. Approches biologiques.....44

**Chapitre 2 : Colorants textiles, adsorption et adsorbants
..... 47**

2.1 Colorants textiles 47

2.1.1 Classification selon l'origine d'obtention 47

2.1.1.1 Colorants naturels 48

2.1.1.2	Colorants synthétiques	54
2.1.2	Classification selon la solubilité et les applications industrielles	55
2.1.2.1	Colorants solubles dans l'eau	55
2.1.2.2	Colorants insolubles dans l'eau	56
2.1.3	Toxicité des colorants textiles et ses impacts	57
2.1.3.1	Influence sur l'être humain	57
2.1.3.2	Impact des colorants textiles sur les environnements aquatiques et terrestres.....	59
2.2	Adsorption	59
2.2.1	Définition	59
2.2.2	Différents types d'adsorption	60
2.3	Adsorbants	60
2.3.1	Adsorbants naturels d'origine animale	63
2.3.2	Adsorbants naturels d'origine végétale	65
2.3.3	Adsorbants naturels d'origine minérale	67
 Partie II : Partie pratique		
 Chapitre 3 : Matériels et Méthodes		
3.1 Préparation des adsorbants et des solutions		70
3.1.1	Adsorbat : bleu de méthylène	70
3.1.2	Préparation des adsorbants	72
3.1.2.1	Pommes de pin (PP)	72
3.1.2.2	Pelures d'amande	73
3.1.3	Préparation des solutions	73
3.2	Techniques de caractérisation	74
3.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	74
3.2.2	Analyse fonctionnelle avec spectrophotométrie infrarouge	74
3.2.3	Diffraction des rayons X	75
3.2.4	Analyse par fluorescence X (FRX)	75
3.2.5	Conductivité électrique	75
3.2.6	Point de charge nulle	76

3.2.7 Stabilité du pH	76
3.2.8 Densité	76
3.3 Étude de l'adsorption	77
3.3.1 Test d'adsorption	77
3.3.2 Étude de la bioadsorption	79
Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des adsorbants.....	83
4.1 Caractérisation physico-chimique	83
4.1.1 Conductivité électrique	83
4.1.2 Densité et porosité	85
4.2 Analyse structurale	85
4.2.1 Spectroscopie FTIR	85
4.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)	90
4.2.2.1 Structure cristalline de la cellulose	90
4.2.2.2 Indice de cristallinité (CrI)	92
4.2.2.3 Implications structurales sur l'adsorption	93
4.2.2.4 Comparaison entre PA et PP	93
4.2.2.5 Nature des phases minérales secondaires	93
4.3. Composition chimique élémentaire.....	95
4.3.1. Fluorescence X (FRX)	95
4.3.2. Analyse EDX.....	99
4.4 Interprétation mécanistique des analyses FRX et EDX	102
4.5. Analyse morphologique	105
4.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	105
4.5.2. Microscopie optique	108
4.6 Propriétés de surface	110
4.6.1 Point de charge nulle (pH _{PZC})	110
4.6.2. Propriété de gonflement.....	111
4.6.3. Stabilité du pH.....	112
4.7 Analyse mécanistique intégrée du processus d'adsorption	113

4.7.1 Base structurale : organisation lignocellulosique (DRX)	113
4.7.2 Nature chimique des sites actifs (FTIR)	114
4.7.3 Contribution des éléments minéraux (FRX / EDX)	114
4.7.4 Influence de la charge de surface (pH _{PZC})	115
4.7.5 Rôle déterminant du gonflement (spécifique aux PA)	115
4.7.6 Schéma mécanistique global	116
Chapitre 5 : Étude et modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène	118
5.1 Analyse approfondie de l'optimisation des paramètres opératoires	118
5.1.1 Influence du pH : contrôle de la charge de surface et de l'énergie interfaciale	118
5.1.1.1 Poudre de pomme de pin (PP)	118
5.1.1.2 Pelures d'amande (PA)	120
5.1.2 Dose de l'adsorbant	120
5.1.2.1 Pomme de pin	121
5.1.2.2 Pelures d'amande	122
5.1.3 Effet de la concentration initiale	123
5.1.3.1. Pomme de pin	123
5.1.3.2. Pelures d'amande	125
5.1.3.3. analyse.....	126
5.1.4 Effet de l'agitation	128
5.1.4.1 Pomme de pin	128
5.1.4.2. Pelures d'amande	130
5.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	132
5.2.1 Modèle de Lagergren : pseudo-premier ordre	132
5.2.2 Modèle pseudo-second ordre	136
5.2.2.1. Hypothèses implicites du modèle	136
5.2.2.2. Analyse des résultats expérimentaux	137
5.2.2.3. Interprétation physique et énergétique	137
5.2.2.4. Signification énergétique	137

5.2.2.5. Paramètre k_2 : signification physicochimique	138
5.2.2.6. Comparaison avec le modèle pseudo-premier ordre	138
5.2.2.7. Relation avec la diffusion intraparticulaire	138
5.2.2.8. Analyse multi-échelle du mécanisme	139
5.2.3 Diffusion intraparticulaire	141
5.2.4 Modèle d'Elovich	144
5.3 Isothermes d'adsorption	147
5.3.1 Isotherme de Langmuir	149
5.3.2 Isotherme de Freundlich	154
5.3.3 Isotherme de Temkin	156
5.3.4 Isotherme d'Elovich	157
5.4 Comparaison des modèles (PP)	161
5.5 Comparaison des modèles (PA)	162
5.6 Étude comparative de l'efficacité d'élimination du BM par adsorption	163
5.7 Études comparatives des méthodes de traitement pour éliminer le BM	165
5.8 Analyse technico-économique du procédé d'adsorption	167
5.8.1. Objectif et démarche de l'évaluation.....	167
5.8.2. Hypothèses de dimensionnement.....	167
5.8.3. Besoins annuels en adsorbant	168
5.8.4. Estimation des coûts d'exploitation (OPEX)	168
5.8.4.1. Coût matière première.....	168
5.8.4.2. Coût énergétique	169
5.8.4.3. OPEX total estimé.....	169
5.8.4.4. Coût de traitement par mètre cube.....	169
5.8.4.5. Estimation des coûts d'investissement (CAPEX)	169
5.8.4.6. Coût global actualisé.....	169
5.8.4.7. Comparaison avec le charbon actif.....	170
5.8.4.8. Influence de la régénération.....	170
5.8.4.9. Analyse environnementale qualitative	170

5.8.5. Conclusion technico-économique	170
5.9. Conclusion du chapitre	171
Conclusion générale	174
Bibliographie	178
Annexes	209

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Plantes explorées pour les teintures et les couleurs produites.....	51
Tableau 2.2 : Comparaison entre la chimisorption et la physisorption	59
Tableau 2.3 : Avancées récentes dans les modèles cinétiques d'adsorption : leur application aux types de colorants	60
Tableau 2.4 : Propriétés de quelques adsorbants d'origine animale	64
Tableau 2.5 : Propriétés de quelques adsorbants d'origine végétale	66
Tableau 3.1 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....	71
Tableau 3.2 : Propriétés physiques du Bleu de Méthylène utilisé.....	71
Tableau 4.1 : Propriétés physiques des adsorbants	85
Tableau 4.2 : Piques représentatives trouvés par l'analyse FTIR des PP avant et après adsorption du BM.....	89
Tableau 4.3 : Groupes fonctionnels par analyse infrarouge des PA.....	90
Tableau 4.4 : Composition chimique des PP obtenue par FRX avant et après adsorption.....	96
Tableau 4.5 : Composition chimique des PA brutes et épuisés obtenue par analyse FRX.....	98
Tableau 4.6 : Pourcentage des éléments constituant la poudre de pommes de pin avant (brut) et après adsorption.....	100
Tableau 4.7 : Pourcentage des éléments constituant la poudre de pelures d'amande avant (brut) et après adsorption.....	103
Tableau 5.1 : Paramètres des modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour le PA	140
Tableau 5.2 : Paramètres des modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour le PP	141
Tableau 5.3 : Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.....	143
Tableau 5.4 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich de l'élimination du BM par les PP.....	146

Tableau 5.5 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich de l'élimination du BM par les PA.....	147
Tableau 5.6 : Paramètres des différents modèles d'isothermes pour les pommes de pin.....	159
Tableau 5.7 : Paramètres des isothermes d'adsorption pour les PA pour des concentrations initiales allant de 10 à 200 mg/L.....	160
Tableau 5.8 : Comparaison des capacités d'adsorption de divers travaux récents avec celle de la présente étude.....	164
Tableau 5.9 : Comparaison des différentes méthodes d'élimination du Bleu de Méthylène rapportées dans la littérature et dans la présente étude.....	166

Liste des figures

Figure 1.1. Principales industries responsables du rejet de colorants dans l'environnement....	25
Figure 1.2. Diverses sources et causes de contamination de l'eau	27
Figure 1.3. Pollution de l'eau par des contaminants émergents et problèmes de préoccupation.....	30
Figure 1.4. Approches physiques pour le traitement des eaux contaminées par des colorants textiles a : adsorption, b : échange d'ions, c : filtration sur membrane	38
Figure 1.5. Approches chimiques pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles, incluant la coagulation-floculation (A), la dégradation photocatalytique des molécules de colorants toxiques (B), le photo-Fenton (C), l'électro-Fenton (D), l'électrocoagulation (E) et l'approche d'oxydation anodique (F).	39
Figure 2.1. Classification des colorants naturels.....	48
Figure 3.1 Structure chimique du bleu de méthylène.....	71
Figure 3.2 Pommes de pin (A), adsorbant à base de pomme de pin (B, C et D).....	72
Figure 3.3 Pelures d'amande (A) et adsorbant à base de pelures d'amande (C) et (D).....	73
Figure 3.4 Adsorbants chargés de colorants, pelures d'amande (A), pomme de pin (B).....	78
Figure 4.1. Spectre infrarouge des pommes de pin avant et après adsorption de BM	87
Figure 4.2. Spectre infrarouge avant et après adsorption des pelures d'amande	89
Figure 4.3. Spectre DRX de la poudre de pomme de pin.....	91
Figure 4.4. Spectre DRX de la poudre de pelures d'amande.....	92
Figure 4.5. Résultats de l'analyse FRX pour les PP : avant adsorption.....	96
Figure 4.6. Résultats de l'analyse FRX pour les PP : après adsorption.....	97
Figure 4.7. Spectre FRX des pelures d'amande bruts	100
Figure 4.8. Spectre EDX des PP avant adsorption	100
Figure 4.9. Spectre EDX des PP après adsorption	100
Figure 4.10. Spectres EDX des PA avant adsorption	101
Figure 4.11. Spectres EDX des PA après adsorption	102

Figure 4.12. Images du MEB des PP bruts (avant adsorption) pour différentes magnitudes...	106
Figure 4.13. Images du MEB concernant les PP après adsorption pour différentes magnitudes.....	106
Figure 4.14. Images MEB des particules de l'adsorbant PA avant adsorption	107
Figure 4.15. Images MEB des particules de l'adsorbant PA après adsorption.....	108
Figure 4.16. Images des particules de pomme de pin à 100µm et à 200µm respectivement avant adsorption	109
Figure 4.17. Images des particules de pomme de pin à 50 et 100µm respectivement après adsorption	109
Figure 4.18. Analyse optique des pelures d'amande brute à 100 et 200 respectivement.....	109
Figure 4.19. Analyse optique des pelures d'amande chargées de colorant à 100 et 200 µm respectivement	110
Figure 4.20. Point de charge nulle des PA (à gauche) et PP (à droite)	111
Figure 4.22. Stabilité de pH des pelures d'amande et des pommes de pin	113
Figure 5.1 Effet du pH sur le temps d'équilibre et le rendement d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, C_0 10 mg/L, m_{ads} 5g/L, $T = 23$ °C.....	119
Figure 5.2 Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption $C_0 = 10$ mg/l, $v = 500$ tr/min, $pH = 6$, $m_{ads} = 5$ g/l, $T = 23$ °C.....	121
Figure 5.3 Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, $C_0 = 20$ mg/L, pH 10.3, $T = 23$ °C.....	122
Figure 5.4. Effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination du colorant ($v = 700$ tr/min, $pH = 6$, $C_0 = 20$ mg/l).....	122
Figure 5.5. Effet de la concentration de l'adsorbant et du temps de contact sur le % d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, $m_{ads} = 5$ g/L, pH 10.3, $T = 23$ °C.....	124
Figure 5.6. Effet de la concentration de l'adsorbant et du temps de contact sur la quantité adsorbée. Conditions : $v = 700$ tr/min, $m_{ads} = 5$ g/L, pH 10.3, $T = 23$ °C.....	124
Figure 5.7. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur la quantité adsorbée du BM $v = 700$ tr/min, $m = 5$ g/l, $pH = 6$, $d = [1-3$ mm].....	125

Figure 5.8. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur le rendement d'élimination du BM $v = 700$ tr/min, $m = 5$ g/l, $pH = 6$, $d = [1-3$ mm].....	126
Figure 5.9. Effet de la vitesse d'agitation de la solution sur le rendement d'adsorption du BM. Conditions : $C_0 = 20$ mg/L, $m_{ads} = 3$ g/L, $pH = 10.3$, $T = 23$ °C.....	129
Figure 5.10. Effet de l'agitation sur le rendement d'élimination $C_0 = 20$ mg/L, $m = 3$ g/l, $pH = 6$, $d = [1-3$ mm], $T = 23$ °C.....	131
Figure 5.11. Modèle du pseudo premier ordre pour les PP	133
Figure 5.12. Modèle du pseudo premier ordre pour les PA.....	134
Figure 5.13. Modèle pseudo second ordre pour les PP	139
Figure 5.14. Modèle pseudo second ordre pour les PA.....	140
Figure 5.15. Modèle de diffusion intra-particulaire pour les PA.....	142
Figure 5.16. Modèle de diffusion intraparticulaire pour les PP.....	143
Figure 5.17. Modèle d'Elovich pour les PP.....	144
Figure 5.18. Modèle d'Elovich pour les PA.....	145
Figure 5.19. Isotherme d'adsorption du MB sur les PP.....	148
Figure 5.20. Isotherme d'adsorption du MB sur les PA.....	149
Figure 5.21. Isotherme de Langmuir forme I pour les PP et les PA.....	150
Figure 5.22. Isotherme de Langmuir, forme II.....	151
Figure 5.23. Isotherme de Langmuir, forme III.....	152
Figure 5.24. Isotherme de Langmuir, forme IV.....	153
Figure 5.25. Isotherme de Langmuir forme V.....	154
Figure 5.26. Isotherme de Freundlich pour les PP et les PA.....	155
Figure 5.27. Isotherme de Temkin des PP.....	156
Figure 5.28. Isotherme de Temkin des PP.....	157

Figure 5.29. Isotherme d'Elovich pour les PP et les PA.....	158
Figure 5.30. Ajustements des quantités adsorbées calculées et les quantités adsorbées expérimentales pour les pommes de pin à 20 °C.....	161
Figure 5.31. Ajustements des quantités adsorbées calculées et les quantités adsorbées expérimentales pour les pommes de pin à 40 °C.....	162
Figure 5.32. Comparaison entre les isothermes d'adsorption et l'isotherme expérimentale des PA à 20 °C.....	163
Figure 5.33. Comparaison des capacités d'adsorption calculées et expérimentales des PA à 40 °C	163

Liste des abréviations

ADN : Acide Désoxyribonucléique

APFS : Acide perfluoré sulfoné

BM : Bleu de méthylène

CE : Conductivité électrique

CI : Color index

CO : Coquille d'œuf

CPF : Composés perfluorés

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Dispersion des rayons X

EDX : Dispersion d'énergie X

EGP : Eléments du groupe du platine

EPA : Environmental Protection Agency (*Agence de Protection de l'Environnement*)

ERO : Espèces réactives d'oxygène

ETR : Eléments de terres rares

FRX : Fluorescence des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

FUNDAPL : Laboratoire de physique fondamentale et appliquée

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif)

IQE : Indice de qualité de l'eau

IRA : Ion Resin Anionique

MEB : Microscopie électronique à balayage

MF : Microfiltration

MO : Micro-onde

MOC : Méthode d'oxydation chimique

NF : Nanofiltration

OA : Oxydation Anodique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PA : Pelures d'amande

PFOA : Acide perfluorooctanoïque

PFOS : Perfluoro-octane sulfonate

pHPZC : pH piézoélectrique

POA : Procédé d'oxydation avancée

POP : Polluants organiques persistants

PP : Pommes de pin

REE : Rare Earth Elements (*Éléments de Terres Rares*)

UF : Ultrafiltration

US : Ultrasons

UV : Ultraviolet

WWTP : Stations de traitement des eaux usées

Introduction

Générale

Introduction générale

L'eau constitue une ressource naturelle indispensable à la vie ainsi qu'au développement socio-économique. Elle intervient dans la majorité des processus biologiques, industriels et domestiques et joue un rôle fondamental dans le maintien de l'équilibre des écosystèmes. Cependant, la disponibilité d'une eau de qualité devient aujourd'hui une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. L'urbanisation croissante, l'industrialisation accélérée et l'intensification des activités agricoles ont considérablement augmenté les risques de contamination des ressources hydriques, rendant nécessaire la mise en place de solutions efficaces pour leur protection et leur préservation.

Parmi les différentes sources de pollution, les effluents industriels occupent une place particulièrement importante. Les industries textiles, en particulier, génèrent d'importants volumes d'eaux usées fortement colorées et chargées en composés organiques et chimiques parfois toxiques. Les colorants synthétiques présents dans ces rejets se caractérisent par une grande stabilité chimique et une faible biodégradabilité, ce qui favorise leur persistance dans l'environnement. Leur présence dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière, perturbe l'activité photosynthétique et peut entraîner des effets toxiques sur les organismes vivants.

Afin de limiter l'impact de ces polluants, différentes méthodes de traitement ont été développées, incluant des procédés physiques, chimiques et biologiques. Toutefois, la plupart de ces techniques présentent certaines limites, telles que des coûts d'exploitation élevés, une consommation énergétique importante ou la production de sous-produits nécessitant un traitement complémentaire. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode particulièrement intéressante pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son efficacité et de la possibilité d'utiliser des matériaux naturels à faible coût.

L'efficacité de ce procédé dépend fortement de la nature de l'adsorbant. Les matériaux commerciaux, tels que le charbon actif ou les résines synthétiques, présentent d'excellentes performances mais leur coût élevé limite leur utilisation à grande échelle, notamment dans les pays en développement. Pour cette raison, un intérêt croissant est accordé aux biosorbants issus de résidus agricoles ou forestiers, qui sont abondants, renouvelables et respectueux de

l'environnement. Ces biomatériaux possèdent généralement une structure lignocellulosique riche en groupements fonctionnels capables d'interagir avec divers polluants organiques.

Dans cette perspective, de nombreux travaux se sont orientés vers la valorisation de biomasses végétales considérées comme des déchets. Ces résidus présentent une composition chimique et une structure favorables aux phénomènes d'adsorption, tout en offrant l'avantage d'être disponibles localement et à faible coût. La valorisation de ces ressources présente ainsi un double intérêt : elle contribue à la gestion durable des déchets et permet le développement de procédés de traitement des eaux plus économiques et respectueux de l'environnement.

Parmi les biomasses disponibles localement, les pelures d'amande et les pommes de pin constituent des matériaux particulièrement intéressants. Les pelures d'amande, sous-produit de l'industrie agroalimentaire, sont riches en lignine, cellulose et composés phénoliques favorables à l'adsorption. Les pommes de pin, quant à elles, contiennent des tanins, des résines et divers groupements oxygénés, et possèdent une structure poreuse susceptible de faciliter la fixation des molécules organiques. Malgré ces caractéristiques prometteuses, l'utilisation de ces biomasses comme adsorbants naturels pour l'élimination des colorants textiles demeure encore relativement peu étudiée, ce qui justifie l'intérêt de ce travail.

Malgré les progrès réalisés dans le domaine du traitement des eaux usées, l'élimination des colorants textiles demeure un défi important, en raison de leur stabilité chimique et du coût élevé de certaines technologies de traitement. Les procédés conventionnels nécessitent souvent l'utilisation de réactifs chimiques ou des conditions opératoires contraignantes, ce qui limite leur application à grande échelle.

La problématique centrale de ce travail consiste donc à déterminer dans quelle mesure des biomasses végétales locales non valorisées, telles que les pelures d'amande et les pommes de pin, peuvent être utilisées comme adsorbants naturels efficaces pour l'élimination des colorants textiles, tout en s'inscrivant dans une démarche de valorisation des déchets et de développement de procédés de traitement des eaux à faible impact environnemental.

Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans une double perspective environnementale et technologique. D'une part, il vise la valorisation de biomasses végétales non valorisées, contribuant ainsi à la gestion durable des déchets. D'autre part, cette étude a pour objectif d'explorer l'utilisation de ces biomatériaux comme adsorbants naturels pour le

traitement des effluents textiles, en privilégiant une approche respectueuse de l'environnement, ne nécessitant ni l'ajout de produits chimiques supplémentaires ni une consommation énergétique importante.

Plus spécifiquement, les objectifs de ce travail consistent à :

- préparer des adsorbants à partir de pelures d'amande et de pommes de pin ;
- caractériser leurs propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques ;
- étudier l'influence des principaux paramètres opératoires sur le processus d'adsorption ;
- analyser la cinétique et les isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu ;
- comparer les performances des deux biomatériaux dans l'élimination du bleu de méthylène.

Afin d'atteindre ces objectifs, le présent mémoire est structuré en deux parties principales. La première partie, à caractère bibliographique, est consacrée à une synthèse des connaissances relatives à la pollution des eaux, en particulier par les colorants textiles, ainsi qu'aux différentes méthodes de traitement existantes et aux principes de l'adsorption. La seconde partie, expérimentale, porte sur la préparation et la caractérisation des adsorbants, l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène et la modélisation des phénomènes observés. Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus et proposant des perspectives pour des travaux futurs.

Partie I
Synthèse
bibliographique

Chapitre 1

Sources de pollution de l'eau et méthodes de traitement

Chapitre 1 : Sources de pollution de l'eau et méthodes de traitement

Jusqu'au début des années 1990, les polluants organiques persistants (POP) et les métaux lourds, focalisaient l'intérêt et étaient considérés comme polluants prioritaires (Polesello et Quevauviller, 2018). Ils faisaient, de ce fait, partie de programmes intensifs de surveillance de l'environnement. Depuis le début des années 2000, ces composés sont moins pertinents pour les pays industrialisés en raison d'une réduction drastique d'émissions liée à l'adoption et la mise en œuvre de mesures appropriées et à l'élimination progressive de sources de pollution majeures (Polesello et Quevauviller, 2018). Toutefois, l'émission de contaminants non réglementés, qualifiés de "nouveaux" ou "émergents", est devenue un problème environnemental.

Ce groupe de contaminants est composé de substances utilisées quotidiennement en larges quantités, par exemple des produits pharmaceutiques à usage médical ou vétérinaire, des produits de soins, des surfactants et des résidus, des plastiques et différents additifs industriels (Polesello et Quevauviller, 2018).

1.1. Industries responsables des rejets de colorants

Les principales industries responsables du rejet de colorants dans l'environnement sont présentées dans la Fig. 1.1. L'industrie textile (environ 54 %) représente la moitié des effluents de colorants présents dans l'environnement mondial, suivie par l'industrie de la teinture (environ 21 %), l'industrie du papier et de la pâte à papier (environ 10 %), l'industrie du tannage et de la peinture (environ 8 %), et l'industrie de la fabrication de colorants (environ 7 %) (Samsami et al., 2020).

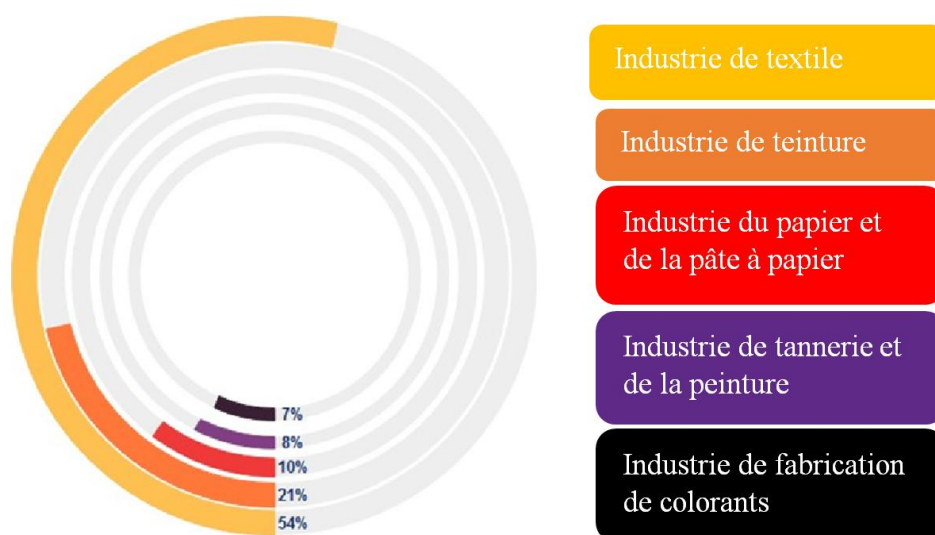


Figure 1.1 Principales industries responsables du rejet de colorants dans l'environnement (modifiée depuis Samsami et al., 2020)

1.2. Différents types de polluants dans les sources d'eau

Toute substance qui rend l'eau sale ou contaminée et dont la limite dépasse la valeur admissible, et qui nuit à la santé humaine et à l'environnement, est un polluant. Les polluants d'eau peuvent être classés en polluants organiques, inorganiques et biologiques (figure 1.2).

Les métaux toxiques tels que le Pb, le Cd et le Hg ou en combinaison avec d'autres ions et composés tels que le méthylemercure, différents radionucléides et certains anions comme le F⁻ et le NO₃⁻ peuvent être considérés comme des polluants inorganiques quand ils dépassent les limites réglementaires. Les polluants organiques sont les solvants organiques, les pesticides, les dioxines, les biphényles polychlorés, les furanes et d'autres substances azotées. Les dérivés et les polluants biologiques comprennent les bactéries, les virus et les parasites responsables de maladies d'origine hydrique telles que la fièvre typhoïde, le choléra, la dysenterie, la poliomyélite, l'hépatite et la schistosomiase.

Alors que des éléments comme le Fe, Mg, P, Mn, K, Ca et Na sont essentiels à la santé humaine, les métaux lourds comme Cr, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb, Hg, U et Pu et les métalloïdes comme Se, Sb et As ainsi que différentes espèces métalliques telles que le Cr⁶⁺ et le méthylemercure présents dans l'eau potable sont nocifs pour la santé humaine (Balaram, 2016).

L'uranium est un contaminant naturel des eaux souterraines et parmi les trois les plus nuisibles. C'est un métal lourd toxique et radioactif qui peut avoir plusieurs effets néfastes sur la santé, allant de l'insuffisance rénale à la diminution de la croissance osseuse et aux dommages à l'ADN lorsqu'il est consommé en grande quantité par les humaines (Balaram et al, 2022). Un excès de cadmium et de plomb peut également provoquer des maladies graves chez l'homme, telles que des lésions urinaires, reproductives, cardiovasculaires, centrales, rénales et cérébrales. Bouida et al., (2022) ont présenté un examen complet de la contamination par le cadmium et le plomb, sa source, son devenir, son mécanisme, ses effets sur la santé, les technologies d'assainissement et les méthodes de surveillance régulière.

L'expansion de l'industrialisation et de la mondialisation technologique a conduit à la création d'un grand nombre de produits chimiques, y compris les polluants organiques persistants (POPs), qui peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et l'environnement au fil du temps, entraînant une série de problèmes environnementaux et de santé. Bien que de nombreux POPs aient été interdits ou restreints, leur utilisation répandue dans le passé et leur capacité à bioaccumuler ont conduit à leur persistance dans l'environnement et dans les corps humains (Pérez-Carrascosa et al., 2021).

Les substances perfluoroalkylées sont des produits chimiques synthétiques couramment utilisés dans diverses applications commerciales et industrielles. Des études ont montré une association positive entre l'exposition à ces substances et l'incidence et la mortalité des maladies cardiovasculaires (Lin et al., 2013 ; Mattsson et al., 2015).

Les colorants sont utilisés dans diverses industries, notamment le textile, la commercialisation du papier, l'impression, la transformation des aliments, le cuir et la fabrication de colorants. Plus de 10 à 15% de la production totale de colorants est perdu lors de l'opération de teinture entraînant ainsi une très grande quantité de colorants dans les eaux usées (Periyasamy, 2024).

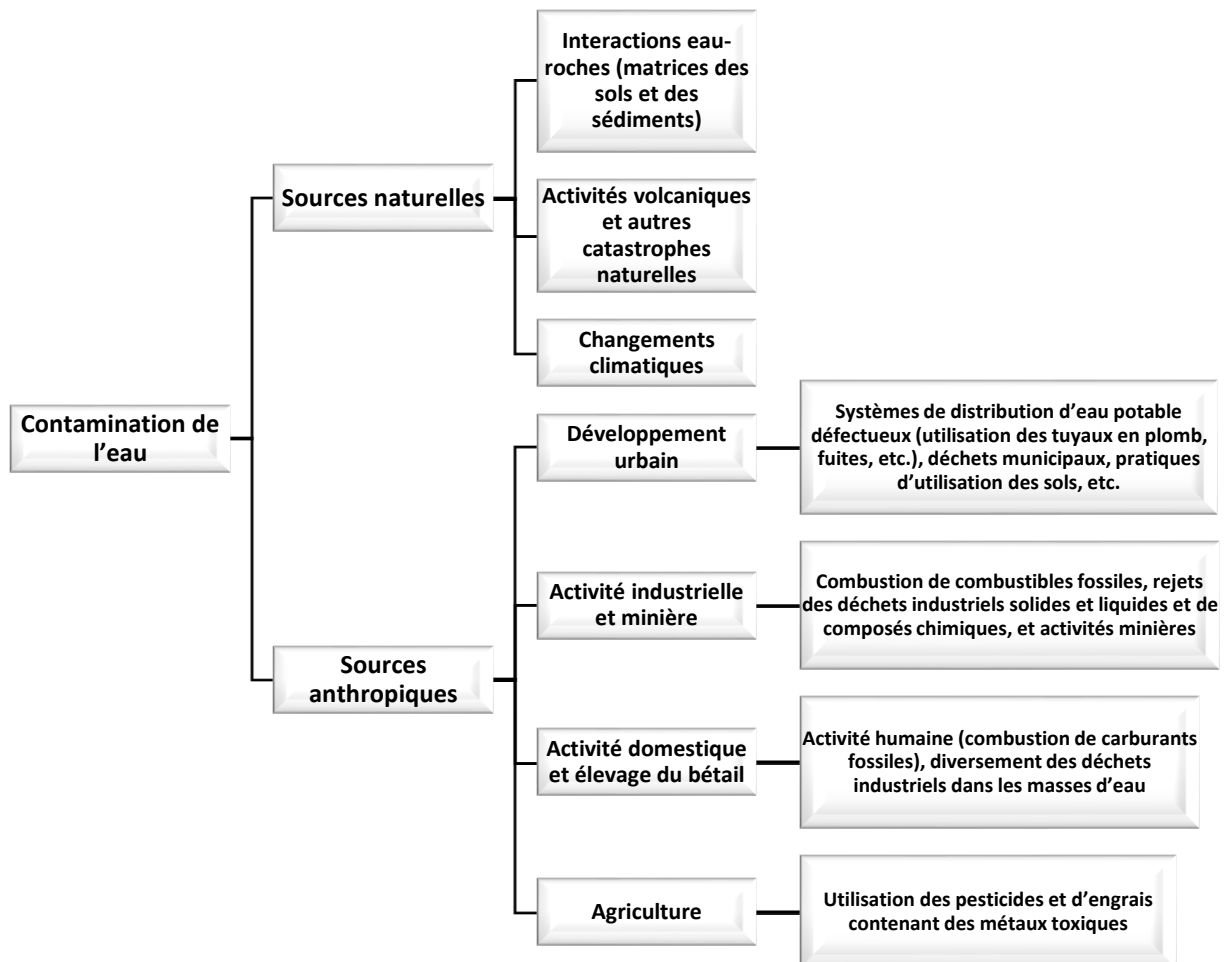


Figure 1.2. Diverses sources et causes de la contamination de l'eau (Balaram et al., 2023)

Les antibiotiques sont largement utilisés chez les humains et les animaux pour traiter les infections microbiennes. Néanmoins, une variété d'antibiotiques sont mal absorbés par le corps et des résidus sont excrétés dans l'environnement sous forme de composés parents, ainsi la consommation excessive d'antibiotiques augmente considérablement le risque pour l'environnement écologique. Les polluants organiques mentionnés présentent une grande solubilité et une faible biodégradabilité, les méthodes physicochimiques et biologiques conventionnelles sont rarement capables d'éliminer les composés organiques.

L'arsenic est l'un des principaux polluants des eaux souterraines, associé à des effets néfastes sur la santé, y compris le cancer. On estime que près de 108 pays dans le monde entier sont touchés par la contamination des eaux souterraines par l'arsenic, avec les niveaux les plus élevés en Asie (Shaji et al., 2021). Une exposition prolongée à l'arsenic (As) chez les résidents de la province de Limpopo, en Afrique du Sud, a été étudiée en analysant des échantillons d'eau, de sol et de sang. Cette étude a également souligné la nécessité de fournir de l'eau potable pour la consommation humaine dans les zones où les concentrations environnementales d'arsenic sont élevées (Kapwata et al., 2023). Par exemple, des études menées par Bhowmik et al. (2015) ont indiqué que plus de 74 millions d'habitants sont exposés à des risques pour la santé en raison de la contamination des eaux souterraines par l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni) et le plomb (Pb) au Pakistan.

Généralement, les gens pensent qu'il est sûr de boire l'eau souterraine provenant de sources plus profondes car elle contiendrait moins de contaminants toxiques comparé à l'eau trouvée plus près de la surface de la Terre. Mais des études récentes ont montré que le pompage intensif des eaux souterraines tire l'eau rechargée vers des profondeurs plus importantes, entraînant potentiellement les contaminants plus en profondeur (Thaw et al., 2022). Boire de l'eau contenant des niveaux élevés de nitrates peut également entraîner des infections respiratoires, un dysfonctionnement de la thyroïde, ainsi que des cancers de l'estomac ou de la vessie.

1.2.1. Contamination géogénique

La pollution géogénique des eaux souterraines fait référence à des concentrations naturellement élevées de certains éléments dans les eaux souterraines. Des zones bien connues de fortes concentrations d'arsenic dans les eaux souterraines ont été identifiées dans des pays comme l'Argentine, l'Inde, le Bangladesh, le Chili, le Mexique, la Chine, la Hongrie et le Vietnam (Balaram et al., 2023). Des processus naturels tels que la dissolution réductive des oxydes de fer contenant de l'arsenic et la désorption dans des conditions alcalines sont connus comme étant les principales causes de la contamination des eaux souterraines par l'arsenic (Smedley et Kinniburgh, 2002).

Une source majeure de métaux comme l'uranium dans les eaux souterraines dépend de plusieurs facteurs tels que les interactions entre l'eau et les roches, qui permettent l'extraction de l'uranium de différentes roches, et les conditions oxydantes qui augmentent la solubilité de l'uranium extrait dans l'eau (Balaram et al., 2023). Il existe une contamination à grande échelle des eaux souterraines par le fluorure en Éthiopie, dans la vallée du Grand Rift en Afrique de l'Est (Demelash et al., 2019). Les autres pays qui souffrent de la présence de fluorure dans l'eau sont l'Inde et la Chine, qui ont de grandes populations.

La concentration de fluorure dans les eaux souterraines est contrôlée par les conditions géologiques et hydrogéologiques. Lorsque des minéraux contenant du fluorure sont présents dans l'aquifère alluvial, la dissolution et l'altération de ces minéraux, entraînées par la précipitation de la calcite, sont considérées comme le mécanisme dominant responsable de la

contamination des eaux souterraines par le fluorure. Par exemple, dans les eaux souterraines du complexe plutonique granitique de Chimakurthy dans le district de Prakasam, en Inde, les interactions entre l'eau et les roches, ainsi que l'échange d'ions suivi par l'évapotranspiration, ont facilité la minéralisation des eaux souterraines par le fluorure (Reddy et al., 2016).

1.2.2. Contamination industrielle

Les effluents industriels contenant des métaux lourds toxiques tels que le Pb, Zn, As, Cr, Cd, Ni et U sont régulièrement déversés dans l'environnement aquatique par les industries environnantes. À l'échelle mondiale, on estime qu'environ 70 % des déchets industriels toxiques sont directement déversés dans les rivières ou d'autres plans d'eau de surface, ce qui peut également pénétrer dans les eaux souterraines (Bitew et al., 2022 ; Shrestha et al., 2017 ; Iloms et al., 2020).

L'élimination de la couleur des effluents sortant de ces industries est très préoccupante du point de vue de l'environnement, car la plupart de ces colorants sont toxiques, mutagènes et cancérigènes. Les colorants, même à faible concentration, sont détectés visuellement et affectent la vie aquatique et le réseau trophique (Sharma et al., 2021 ; Tkaczyk et al., 2020). Le rejet de déchets colorés dans les cours d'eau récepteurs affecte non seulement la nature esthétique, mais interfère également avec la transmission de la lumière solaire dans les cours d'eau et entrave donc la photosynthèse chez les plantes aquatiques.

1.2.2.1. Pollution chimique

La figure 1.3 présente la contamination émergente de l'eau, par les rejets domestiques, hospitaliers, agricoles et industriels tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques, les médicaments, les cosmétiques, les produits de soins personnels, les produits de nettoyage, les emballages alimentaires, les nouveaux produits chimiques industriels, les éléments du groupe du platine (EGP), les éléments de terres rares (ETR), les radionucléides, qui augmentent dans le contexte actuel de l'urbanisation croissante, de l'industrialisation, des activités agricoles et aquacoles (Nadia et al., 2022).

De nombreux hydrocarbures sont définis comme des polluants prioritaires, car ils sont persistants, bioaccumulables et toxiques pour la vie aquatique. Récemment, une étude a été menée sur la qualité des eaux souterraines dans le district de Nankana Sahib, au Pakistan (Ullah et al., 2022), les eaux souterraines y étaient fortement contaminées par les déchets industriels et les effluents, et environ 28 % des échantillons d'eau souterraine montraient des concentrations d'arsenic (As) dépassant les limites admissibles de l'OMS. De même, une étude récente a évalué la qualité des eaux souterraines dans le district de Nankana Sahib, au Pakistan, révélant que 80 % des échantillons étaient impropres à l'irrigation en raison de niveaux élevés de salinité et d'autres paramètres chimiques (Afzal et al., 2021).

Les eaux usées des tanneries contaminées par le chrome constituent également un problème environnemental majeur en raison de leur utilisation pour l'irrigation des cultures, entraînant

une contamination de la chaîne alimentaire et des problèmes de santé (Younas et al., 2023). Grygar et al. (2022) ont identifié des points chauds de contamination au mercure dans la rivière Ohre, provenant d'une usine chimique en Allemagne.

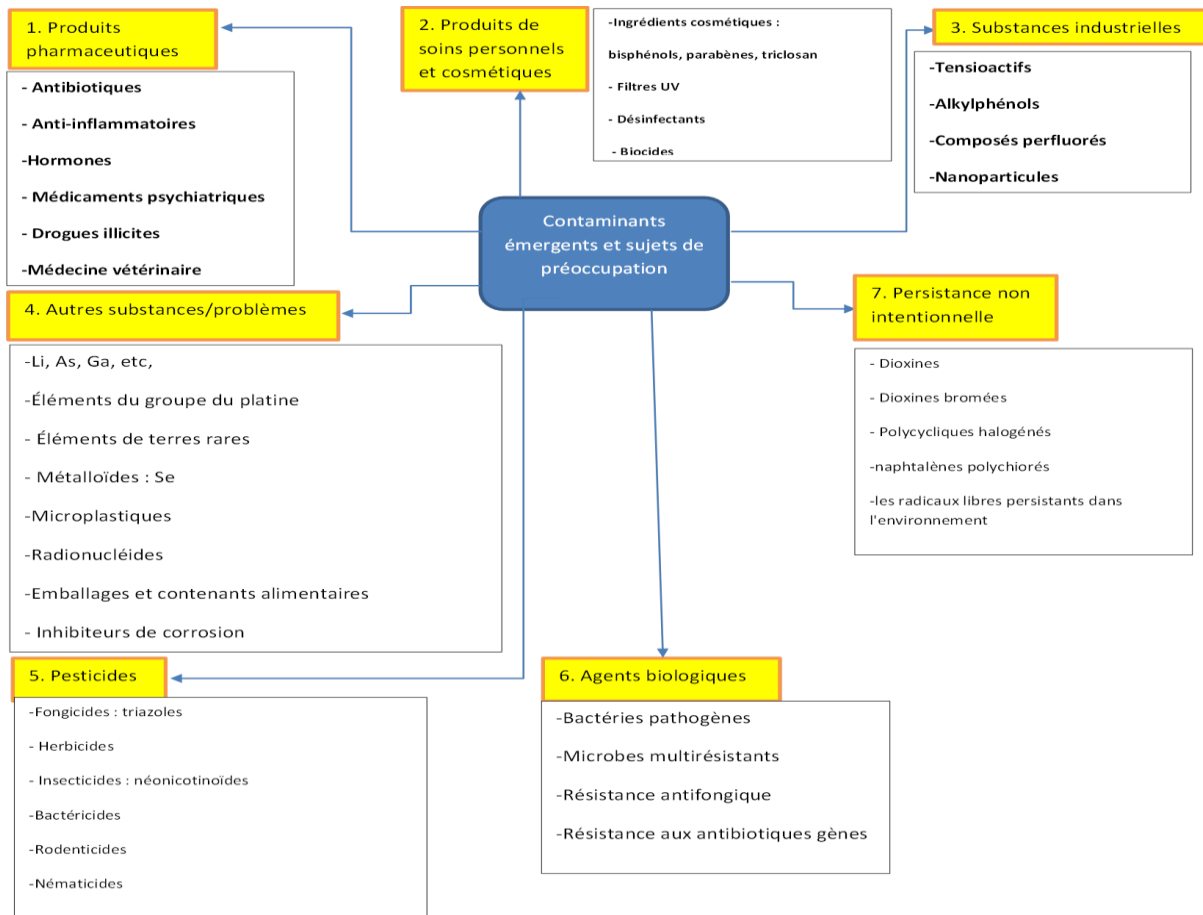


Figure 1.3. Pollution de l'eau par des contaminants émergents et problèmes de préoccupation (modifié d'après Balaram et al. 2023)

1.2.2.2. Plastiques

Les plastiques sont des polymères organiques ou synthétiques avec des propriétés souhaitables telles que la durabilité, la flexibilité, et des coûts de production faibles, ce qui a entraîné une forte demande mondiale. Malheureusement, environ 7 milliards des 9.2 milliards de tonnes de plastique produites entre 1950 et 2017 ont fini comme déchets (Thew Xue et al., 2023). Les additifs plastiques tels que les phtalates, les bisphénols et les métaux lourds contribuent également à la pollution environnementale. Les plastiques ont des temps de dégradation longs, et leur dégradation mécanique et photochimique entraîne la libération de composés hautement toxiques tels que les POP et la lixiviation d'additifs chimiques tels que les plastifiants (Huang et al., 2022).

Les microplastiques et les nanoplastiques sont des contaminants émergents. Bien qu'il y ait peu d'informations sur leurs impacts potentiels sur la santé humaine, il existe des preuves

substantielles des effets cardiovasculaires néfastes des phtalates et des produits chimiques synthétiques tels que les bisphénols. Les microplastiques, quant à eux peuvent rester dans le corps pendant de longues périodes voire des décennies.

Les phtalates sont largement utilisés dans les emballages alimentaires, les dispositifs médicaux et les produits ménagers et de soins personnels. Un nombre croissant de preuves suggère un lien potentiel entre les phtalates et les maladies cardiovasculaires, en particulier la maladie coronarienne (Mariana et al., 2020). Des niveaux plus élevés de phtalates sont liés également à un risque accru d'hypertension et à une plus grande probabilité de développer le syndrome métabolique, le stress oxydatif et la résistance à l'insuline.

1.2.2.3. Industrie pharmaceutique

Les caractéristiques des eaux usées générées lors de la fabrication de produits pharmaceutiques dépendent principalement des matières premières et du processus de formulation (Gadipelly et al., 2014).

Les métaux lourds présents dans les polluants pharmaceutiques proviennent des catalyseurs utilisés, des matières premières, des équipements de traitement ou des impuretés. La plupart des échantillons d'eaux usées présentent une demande biologique en oxygène (DBO), une demande chimique en oxygène (DCO) et des valeurs de salinité élevées.

Les solides en suspension totaux dans les eaux usées pharmaceutiques non traitées ont été signalés comme étant plus élevés que les valeurs standard dans plusieurs études (Daouda et al., 2021). Des niveaux élevés de solides en suspension totaux peuvent favoriser l'attachement des microbes, ce qui peut entraîner une augmentation de la contamination microbienne (Babuponnusami et al., 2023).

Les effluents des eaux usées pharmaceutiques présentent également une large gamme de valeurs de pH selon leur origine. La plage de pH de l'eau affecte la solubilité et la mobilité des métaux, la disponibilité des éléments nutritifs et des infrastructures, et peut rendre l'habitat inadapté à la flore et à la faune aquatiques (Cohen et Kirchmann, 2004).

Les produits pharmaceutiques et leurs réactions dans l'eau sont désignés comme des polluants organiques émergents et deviennent une préoccupation mondiale (Nabgan et al., 2022 ; Pereira et al., 2020). Malgré de faibles concentrations médicales variant de ng/L à g/L, ils peuvent avoir des conséquences importantes pour la santé et l'environnement en raison de leur toxicité, de leur bioaccumulation et de leur persistance (Karungamye et al., 2022).

1.2.2.4. Industrie textile

L'industrie textile est un contributeur important à la pollution de l'eau (Ahmed, M.J, 2012) et elle est également responsable d'environ 20 % de la pollution mondiale de l'eau, étant le deuxième plus grand pollueur après l'industrie pétrolière (Hassaan et El Nemr, 2017). Comparée à d'autres secteurs industriels, l'industrie textile est connue pour avoir la plus grande

consommation d'eau et de produits chimiques, avec plus de 8000 espèces utilisées (Afroze et al., 2018 ; Bhatia et al., 2017).

Les eaux usées générées par cette industrie sont souvent caractérisées par une quantité importante de couleurs non fixées et d'auxiliaires de teinture (Shukla, 2007 ; Reddy et al., 2014 ; Hasanbeigi et al., 2015 ; Periyasamy et al., 2022). Environ 800 000 tonnes de colorants sont produites chaque année, avec 10 à 15 % de cette quantité perdue dans l'environnement.

Plus de 10 000 variétés distinctes de colorants synthétiques ont été introduites, dont 70 % appartiennent au type azoïque. En général, les colorants sont classés en divers types tels que les colorants directs, réactifs, basiques, acides, dispersés, cuves, soufrés, à complexe métallique et mordants (Hassaan et El Nembr, 2017). Ces contaminants sont détaillés dans la partie « colorants textiles ».

1.2.3. Contamination des eaux de surface et souterraines par des métaux toxiques dus aux activités minières

L'industrie minière est l'une des principales causes de pollution des eaux souterraines et de surface, tant pendant l'exploitation qu'après la fermeture et l'abandon des mines. Le boom actuel de l'extraction et du traitement des terres rares (REE) contribue non seulement à la présence de (REE) toxiques dans les eaux souterraines des zones environnantes, mais conduit également à l'accumulation de déchets radioactifs (Zapp et al., 2022). La qualité des eaux de surface et souterraines dans les zones minières a un impact considérable sur la santé humaine.

Les rejets provenant des mines abandonnées, contenant de fortes concentrations de Cu, Cd, As, et Zn, sont responsables de la pollution de 40 % des rivières de l'ouest des États-Unis.. Bien que certaines études aient rapporté des impacts négatifs sur la santé humaine dus aux terres rares par le passé, un effort concerté est désormais nécessaire pour une compréhension complète des dangers pour la santé liée aux terres rares (Rim et al., 2013).

Sur les sites miniers abandonnés, l'oxydation chimique ou bactérienne du fer, de la pyrite ou d'autres minéraux sulfurés entraîne la formation d'effluents miniers acides, contenant de fortes concentrations de métaux lourds et de métalloïdes dissous, parmi lesquels l'As, le Cd, le Cu, et le Pb sont les plus préoccupants.

Cette eau acide se forme par la réaction chimique de l'eau de surface (par exemple, l'eau de pluie, la fonte des neiges, l'eau des étangs) et de l'eau souterraine peu profonde avec des roches contenant des minéraux sulfurés, ce qui entraîne la formation d'acide sulfurique. Ces effluents mettent en danger les ressources en eau des zones environnantes et l'environnement. Le lithium est présent à des niveaux très faibles dans l'eau, avec une concentration de base dans les eaux souterraines de 0 à 0,091 µg/ml (par exemple, en Irlande).

La contamination par le mercure dans les zones d'extraction d'or est une autre cause de contamination des eaux souterraines par ce métal toxique. Par exemple, 60 % des cours d'eau

du Ghana sont désormais pollués, principalement en raison des activités minières illégales, car le Ghana est le premier producteur d'or en Afrique, et environ 35 % de cet or est extrait par des mineurs artisanaux, dont la plupart opèrent illégalement (Dorleku et al., 2018).

L'analyse chimique des échantillons d'eau souterraine dans ces zones pour les métaux lourds, associée à une approche multivariée, a clairement identifié le Cu, le Zn, le Cd et le Hg comme des contributeurs potentiels d'origine anthropique, et l'As, le Se et le Pb comme des contributeurs à la fois anthropiques et issus de processus géochimiques naturels.

1.2.4. Pollution inorganique provenant de l'élevage et de l'aquaculture

L'élevage pollue considérablement les rivières, notamment au Royaume-Uni et dans d'autres régions d'Europe, ce qui entraîne fréquemment des décès massifs de poissons dans les rivières, bien qu'une croissance massive d'algues toxiques puisse également réduire sévèrement les niveaux d'oxygène dans les eaux naturelles (hypoxie) et tuer de manière significative des espèces aquatiques telles que les poissons. Une grande partie de la pollution des rivières due à l'agriculture provient des déjections bovines appelées lisier, un mélange de fumier et d'eau que les agriculteurs stockent et épandent comme engrais.

L'eutrophisation se produit lorsque de fortes charges de nutriments, principalement des engrais, sont déversées dans les voies navigables ouvertes, ce qui favorise la croissance des plantes et des algues.. Une autre source croissante de pollution par les nutriments est l'aquaculture ou l'élevage de poissons.

1.2.5. Pollution de l'eau par les activités agricoles

Les activités d'irrigation déversent de grandes quantités d'agrochimie, d'engrais, de déchets organiques et inorganiques, ainsi que des eaux de drainage salines dans les masses d'eau. La pollution de l'eau qui en résulte présente plusieurs risques pour la santé humaine ainsi que pour les écosystèmes aquatiques.

Les principaux contributeurs agricoles à la pollution de l'eau sont les nutriments, les pesticides, les sels, les sédiments, le carbone organique, les agents pathogènes, les métaux et les résidus de médicaments (Ngatia et al., 2023). Les pesticides peuvent contaminer l'eau potable en raison de négligences, telles que le siphonage inverse, la pulvérisation sur les champs et les terrains de golf, ainsi que des déversements accidentels importants (Srivastav, 2020). Le sol absorbe facilement les métabolites des pesticides (Nowak et al. 2020). La variabilité des échantillons de ruissellement provenant de diverses applications de pesticides dans des zones urbaines peu peuplées montre que des métabolites de pesticides se retrouvent à la fois dans les eaux souterraines et les eaux de surface (Reemtsma et al., 2013).

De nombreux métabolites découverts dans les matrices d'eau indiquent que l'utilisation de pesticides est courante dans les zones urbaines (Gallé et al., 2020). Selon une étude de Belenguer et al. (2014), la présence et la concentration de pesticides tels que le prochloraz, le

clofenvinfos, le pyriproxyfène, l'imazalil et le dichlofenthion ont été liées à l'activité agricole intensive (Belenguer et al., 2014).

Traiter la pollution de l'eau causée par les activités agricoles est l'un des problèmes les plus difficiles avec des concentrations excessives de pesticides et de nitrates dans plusieurs endroits à travers le monde. Foster et Bjerre (2022) ont abordé certains de ces problèmes et ont proposé des solutions de traitement pour éliminer ou réduire les nitrates et les pesticides dans les zones de captage des sources d'eau souterraine. La qualité des sources d'eau d'irrigation peut affecter de manière significative les concentrations de métaux lourds toxiques dans le riz, le blé, les céréales et les légumes cultivés. Sharafi et al. (2022) ont étudié l'effet de diverses ressources en eau telles que l'eau de rivière, les effluents d'eaux usées traitées et l'eau de puits avec de l'engrais chimique sur l'accumulation de métaux lourds dans la coriandre, le radis et le basilic.

1.2.6. Autres polluants émergents

1.2.6.1. Sous-produits des agents antibactériens

Le triclosan est un antiseptique fréquemment présent dans divers produits ménagers, tels que le dentifrice, le savon et les vêtements. Le triclosan se combine avec le chlore de l'eau du robinet pour créer du chloroforme comme sous-produit. Le triclosan se dégrade en dioxines spécifiques ou en méthyltriclosan dans l'environnement (Gwenzi et al., 2018). Le triclosan est très toxique pour plusieurs types d'algues et de vers de terre. Les vers de terre subissent un stress oxydatif, ce qui altère leur métabolisme et endommage gravement leur ADN (Gillis et al., 2017).

Les fluoroquinolones sont un autre type de substance antibactérienne utilisée. Traditionnellement, les antibiotiques fluoroquinolones ont été utilisés à la fois pour traiter les humains et les animaux. Les fluoroquinolones peuvent nuire à divers micro-organismes et, à terme, endommager les écosystèmes. Elles auront des impacts négatifs sur les sols et les eaux souterraines, même à de faibles concentrations (Chen et al., 2015). Ces dernières années, il y a eu une montée en flèche des recherches sur l'élimination des antibiotiques et des nouveaux polluants, ainsi qu'une augmentation considérable des publications sur ce sujet entre 2010 et 2021 (Palacio et al., 2022).

1.2.6.2. Hormones

Les œstrogènes et les androgènes, des hormones qui affectent les fonctions corporelles des consommateurs et activent des processus administratifs clés dans le corps, sont fréquemment utilisés chez les humains et les animaux. Chez ces derniers, le cortex surrénalien et d'autres parties du corps sécrètent des hormones stéroïdiennes, qui sont des œstrogènes créés de manière intentionnelle ou naturelle (Bayabil et al., 2022). Les déchets agricoles sont les principaux contributeurs de ces hormones. De plus, des œstrogènes ont été trouvés dans le sol, les eaux souterraines issues du traitement des déchets laitiers, ainsi que dans les rivières provenant des zones de pâturage (Tremblay et al., 2018). Le bétail libère des quantités relativement élevées

d'œstrogènes. Cette catastrophe écologique est particulièrement alarmante en raison de l'utilisation fréquente de matières fécales animales et autres biosolides dans l'agriculture biologique (Adeel et al., 2017).

1.2.6.3. Composés perfluorés (CPF)

Les CPFs sont des matériaux spécifiques utilisés dans divers produits tels que les acryliques, les conteneurs alimentaires, les textiles et les fixatifs. Les types les plus courants sont les CAPFs et les acides perfluorés sulfonés (APFSs). Le perfluoro-octane sulfonate (PFOS) et l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) sont parmi les plus connus (Bai et al., 2018). En raison d'émissions provenant de sources diffuses, des stations de traitement des eaux usées (WWTP) et des sites industriels, le PFOA a été détecté dans l'eau potable et l'eau de traitement (Sznajder-Katarzyn'ska et al., 2019).

1.2.6.4. Polluants provenant des produits de soins personnels

Ce groupe de composés inclut ceux que l'on peut trouver dans les compléments alimentaire. Ces substances chimiques se retrouvent dans les sols et les systèmes aquatiques publics lorsqu'elles sont rejetées par des installations de traitement ou lixiviées par le fumier agricole. Une autre cause des PE dans le sol est l'irrigation avec de l'eau de rivière polluée ou des eaux usées qui ont été traitées (Gallego et al., 2021).

1.3. Méthodes de traitement des eaux polluées avec des colorants textiles

Il existe différentes techniques de traitement disponibles pour gérer les effluents de colorants provenant des industries textiles, y compris les procédés physiques, biologiques, chimiques et leurs procédés hybrides. Ces technologies ont été testées et développées pour traiter les eaux usées de manière efficace et économique. Les méthodes physiques comprennent les techniques les plus conventionnelles à savoir : l'adsorption, la coagulation, la floculation et la filtration (R. Mahadevan et al., 2023).

1.3.1. Approches physiques

a. Adsorption

Indépendamment des propriétés et des caractéristiques des contenus organiques et inorganiques, l'adsorption a été largement pratiquée par les chercheurs pour utiliser un matériau adsorbant à faible coût afin d'éliminer la couleur. Cette méthode est détaillée dans le chapitre suivant.

b. Filtration sur membrane

La filtration par membrane, l'une des technologies physiques de pointe, est utilisée pour le traitement des eaux usées contenant des colorants. Comme les membranes utilisées dans cette méthode possèdent de petits pores, les solutés plus gros que ces pores sont piégés derrière eux,

ce qui donne une solution sans colorant (Fig.1.4C). Bien que cette technique soit simple et efficace, les membranes doivent être remplacées périodiquement (Samsami et al., 2020).

La microfiltration (MF) est un processus de filtration par membrane qui utilise une membrane typique avec des pores allant de 0,1 à 10 μm pour séparer les particules en suspension et les colorants des eaux usées (Cheryan, 1998).

La nanofiltration (NF) est une autre technologie de membrane avancée récemment utilisée pour le traitement des eaux usées contenant des colorants, avec des membranes typiques dont le diamètre varie de 0,5 à 0,2 nm (Behera et al., 2021). Ainsi, la nanofiltration peut séparer les molécules de colorant des solutions d'eaux usées en utilisant des mécanismes de taille et de répulsion électrostatique (Dasgupta et al., 2015a).

Les membranes d'ultrafiltration (UF) peuvent également être utilisées pour éliminer les colorants organiques des eaux usées textiles, avec des diamètres de membrane allant de 0,1 à 0,001 μm . Bien que l'ultrafiltration soit moins coûteuse et nécessite moins de pression que la nanofiltration, le taux de séparation est faible en raison de la taille importante des pores de la membrane (Dasgupta et al., 2015b).

c. Échange d'ions

La méthode d'échange d'ions a récemment attiré beaucoup d'attention dans le traitement des eaux usées textiles en raison de ses avantages, tels que son faible coût, sa régénération, sa simplicité, sa flexibilité et sa grande efficacité. Une séparation efficace dans la méthode d'échange d'ions est obtenue en générant des liaisons solides entre les résines utilisées dans un réacteur à lit fixe et les solutés (Akpomie et Conradie, 2020).

Le mécanisme d'échange d'ions dans l'élimination des colorants, illustré dans la Fig. 4B, repose sur de fortes interactions entre les groupes fonctionnels des résines et les charges des molécules de colorants (Ahmad et al., 2015). À une concentration de colorant de 10^{-2} M, la résine échangeuse d'anions (Amberlite IRA 400) a été utilisée pour éliminer l'Acid Orange 10 des eaux usées, atteignant une élimination de 97 % (Marin et al., 2019), tandis qu'à une concentration de colorant de 10 à 500 mg/L, une résine échangeuse de cations a éliminé 91,7 % du Disperse Violet 28 (Bayramoglu et al., 2020).

1.3.2. Approches chimiques

a. Coagulation-floculation

Dans cette technique de traitement, les sels métalliques et les polymères peuvent être utilisés comme coagulants, tandis que les floculants sont des polymères qui augmentent l'agrégation des floes afin qu'ils puissent être séparés plus facilement (R. Al-Tohamy et al., 2022). Les coagulants sont dosés durant la phase d'agitation rapide afin d'assurer leur dispersion uniforme et de favoriser l'agrégation des particules colloïdales. La charge des particules finement dispersées est ensuite neutralisée ou réduite grâce à la présence des coagulants. Enfin, les

floculants sont mélangés avec les particules fines pour former de grosses particules qui peuvent être facilement séparées par sédimentation ([Mahmudabadi et al., 2018](#)). La figure 5A illustre le schéma de l'approche de coagulation-floculation pour le traitement des eaux usées contenant des colorants.

Dans l'approche de coagulation-floculation, plusieurs coagulants chimiques ont également été utilisés. Les coagulants à base de fer tels que le chlorure ferrique et le sulfate ferreux, et le sulfate de chlorure ferrique est généralement ajouté pour maintenir la pureté du système d'élimination, tandis que d'autres coagulants chimiques, tels que le carbonate de magnésium et la chaux hydratée, sont nécessaires pour adsorber les colorants azoïques et leurs sous-produits ([Badawi et Zaher, 2021](#)).

En raison de la différence de forme, de taille, de charge, et des densités des particules en suspension de l'effluent, elles peuvent être éliminées et traitées par la technologie de coagulation et de floculation. Cependant, cette technique pour l'élimination de la couleur, du sel et des métaux peut produire une quantité énorme de boues résultantes avec un coagulant coûteux. Ainsi le processus est limité en raison de sa faible efficacité dans la décoloration.

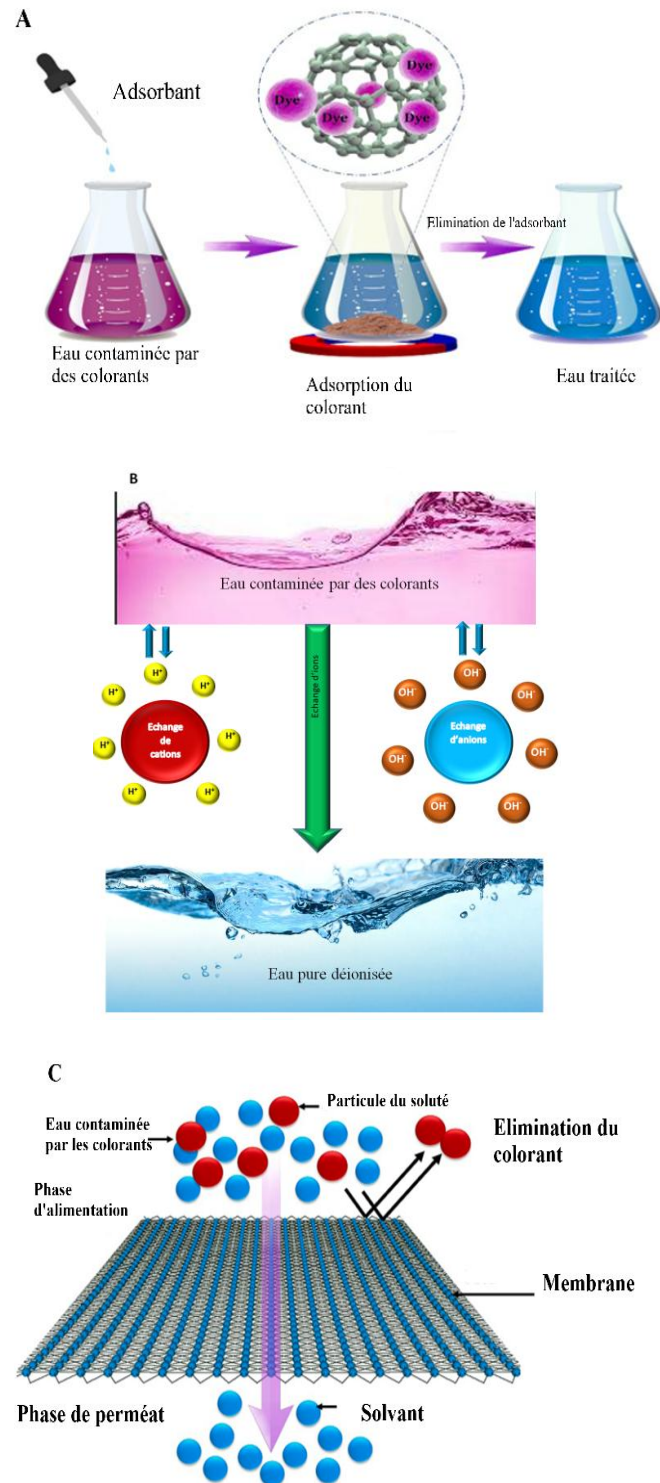


Figure 1.4. Approches physiques pour le traitement des eaux contaminées par des colorants textiles a : adsorption, b : échange d'ions, c : filtration sur membrane (modifié à partir de Al-Tohamy et al., 2022)..

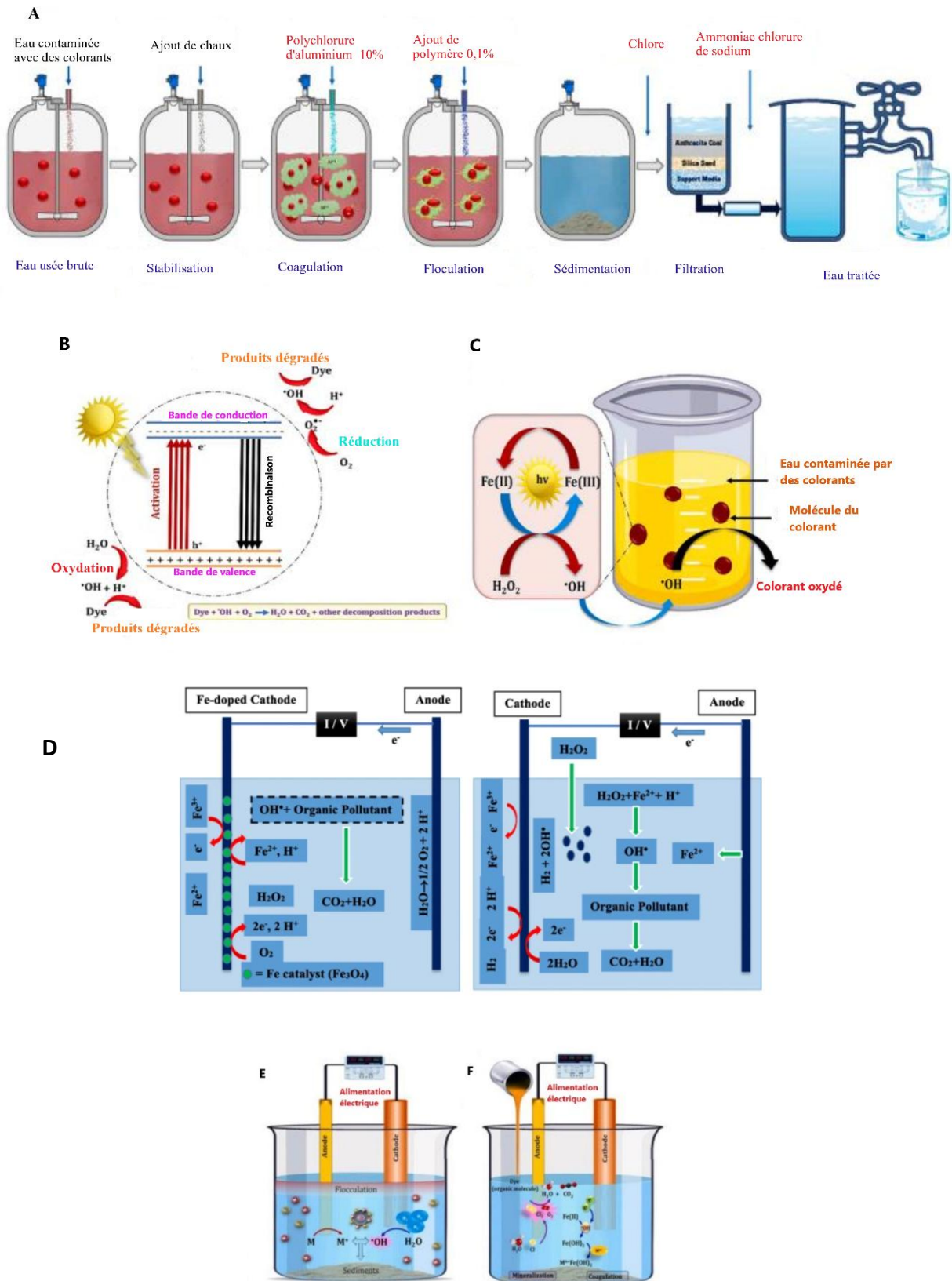


Figure 1.5. Approches chimiques pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles, incluant la coagulation-floculation (A), la dégradation photocatalytique des molécules de colorants toxiques (B), le photo-Fenton (C), l'électro-Fenton (D), l'électrocoagulation (E) et l'approche d'oxydation anodique (F) (modifié à partir de Al-Tohamy et al., 2022).

b. Approches électrochimiques

Ces dernières années, trois techniques ont été utilisées pour éliminer les polluants organiques des eaux usées, comme les colorants textiles. L'électrocoagulation, l'électro-Fenton et l'oxydation anodique sont trois de ces méthodes.

Les technologies de traitement électrochimique ne nécessitent pas l'ajout de produits chimiques et ne produisent pas de boues. Cependant, les inconvénients de ces approches incluent des coûts élevés en électricité et une efficacité moindre par rapport à d'autres technologies de traitement (Zhang et al., 2021).

Les polluants organiques peuvent être éliminés en combinant deux processus d'oxydation et de coagulation dans l'électro-Fenton, considéré comme l'une des approches d'oxydation les plus avancées et largement utilisées en pratique (Fig. 5D). Cette méthode se distingue par l'absence de sous-produits toxiques, la préservation de l'environnement et l'utilisation de moins de produits chimiques (Khataee et al., 2009).

L'approche d'électrocoagulation utilise deux électrodes métalliques pour fournir directement de l'énergie ainsi que pour former des particules coagulantes in situ. Le mécanisme d'électrocoagulation utilisé pour le traitement des eaux usées contenant des colorants, tel que rapporté par Sharma et Verma (2017) (Sharma et Verma, 2017), est illustré dans la Fig. 5E. L'anode en fer sert de catalyseur et d'agent coagulant, tandis que la cathode génère de l'hydrogène gazeux. Cette méthode se distingue par une faible production de boues, un faible coût, une facilité d'exploitation et l'absence de produits chimiques (Samsami et al., 2020). L'oxydation anodique (Fig. 5F) est une autre technique électrochimique utilisée pour éliminer les polluants organiques des eaux usées par des processus directs/indirects (Montañés et al., 2020). Dans le processus d'oxydation directe, les composés organiques sont adsorbés à la surface de l'anode puis dégradés par le mécanisme de transfert d'électrons anodique. Des oxydants puissants, tels que l'O₃ et le H₂O₂, sont produits électrochimiquement via le processus d'oxydation indirecte. Cette méthode se distingue par l'élimination efficace des colorants et d'autres polluants organiques. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients, notamment des coûts opérationnels élevés et une faible stabilité (Hamad et al., 2018).

c. Approches d'oxydation chimique et oxydation avancée

Un grand intérêt est porté à la méthode d'oxydation catalytique par les chercheurs en raison de sa haute efficacité et de la gestion efficace des grands débits volumétriques avec une faible production de boues. Cette méthode est classée comme méthode d'oxydation chimique (MOC) et procédé d'oxydation avancée (POA). Dans des conditions ambiantes, ces processus ont prouvé qu'ils dégradent partiellement ou complètement les produits chimiques, les teintures, les glucides, les protéines, les pesticides et les sels. La combinaison de plusieurs technologies ensemble dans le processus de traitement est appelé technologies hybrides. (J. Guo et al 2018, W. Zhao et al., 2019, S. Madihi-Bidgoli et al, 2021, A. Khataee et al, 2018, et C. Liu

et al., 2019). Les MOCs incluent l'utilisation d'agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène et l'ozone qui facilitent la formation d'espèces réactives d'oxygène (ERO) puissantes comme les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) avec un potentiel d'oxydation élevé d'environ 2.8 eV qui sont non sélectifs.

De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation en présence ou en absence de catalyseurs (T.H. Bokhari et al., 2020, A. Baiju et al., 2018). Le traitement à l'ozone non catalytique des teintures textiles a une efficacité élevée à pH alcalin avec des radicaux $\bullet\text{OH}$, mais la performance du processus catalytique, tel que CuS (400 mg/L pour traiter les eaux usées contenant des teintures textiles) à pH acide, montre de meilleures efficacités de dégradation (M.-hui Zhang et al., 2019).

La littérature a passé en revue certains des procédés d'oxydation hybride dans le traitement des eaux usées tels que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/O_3 , ultrason/péroxyde d'hydrogène, et ultrason/ O_3 (S. Venkatesh et al., 2017). De plus, il n'existe que quelques articles de revues sur les procédés d'oxydation qui fournissent des informations sur les processus catalytiques homogènes et hétérogènes impliqués dans le traitement des eaux usées.

La photocatalyse, Fenton, photo-Fenton, l'ozonation et les processus d'oxydation électrochimique sont des exemples de méthodes d'oxydation avancée. Ces méthodes sont capables d'éliminer les colorants dans des conditions difficiles, rapidement et sans formation de boues. Cependant, elles présentent l'inconvénient d'être coûteuses, dépendantes du pH, et de produire des sous-produits toxiques (Zhao et al., 2022).

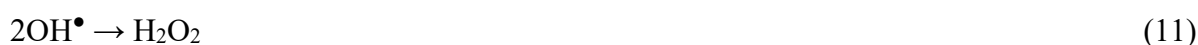
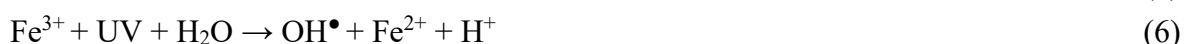
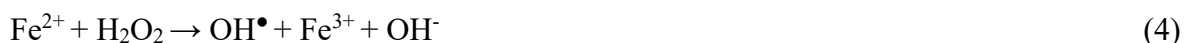
La production de radicaux $\text{OH}\bullet$ ainsi que la dégradation des eaux usées textiles ont été largement étudiées en utilisant le processus de photocatalyse (Li et al., 2020; Abdel-Moniem et al., 2021). Le mécanisme de génération des radicaux $\text{OH}\bullet$ pour la dégradation photocatalytique des molécules de colorants toxiques est illustré dans la Fig. 5B. Des nanoparticules telles que l'oxyde de zinc et le peroxyde de titane sont utilisées comme agents photocatalytiques pour générer des radicaux libres et des trous (h^+) (Eqs 1, 2, 3), qui sont tous deux nécessaires à la dégradation des colorants par photocatalyse (Siwinska-Stefańska et al., 2018).

En oxydant les molécules de colorants organiques, les trous produits génèrent des produits de minéralisation et des radicaux $\text{OH}\bullet$, tandis que les électrons, en tant qu'agents réducteurs, produisent des superoxydes (Hassanshahi et Karimi-Jashni, 2018).



Les procédés de Fenton et photo-Fenton sont deux des méthodes d'oxydation avancée les plus couramment utilisées pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées,

tels que les molécules de colorants (Zhong et al., 2021), comme indiqué à la Fig. 5C. Cette approche repose sur la présence d'un réactif de Fenton (H_2O_2) et d'un mélange de sel de fer(II) soluble (Saratale et al., 2019). La formation de radicaux $\text{OH}\cdot$ est la première étape du procédé Fenton (Eq. 4), et elle se produit également dans le processus photo-Fenton, comme illustré dans les Eqs. (5 et 6). Pour traiter les eaux usées contenant des colorants, le radical $\text{OH}\cdot$ peut également être formé pendant le processus d'ozonation (He et al., 2021). Cette procédure se déroule en trois étapes : initiation (Eq. 7), propagation (Eqs. 8 et 9), et terminaison (Eqs. 10 et 11).



d. Techniques à base de Fenton

Parmi les méthodes d'oxydation avancée les plus étudiées, le procédé de Fenton occupe une place centrale en raison de sa simplicité, de son efficacité et de ses nombreuses variantes.

Le réactif de Fenton conventionnel ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$) fonctionne principalement grâce à la génération in situ de $\text{HO}\cdot$. Les réactifs dans une oxydation Fenton classique sont les ions ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène, et les radicaux $\text{HO}\cdot$ sont produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Lucas et Peres, 2005). Le Fe^{2+} est reconstitué à travers les différentes étapes de la réaction de Fenton et est considéré comme un catalyseur.

Les résultats satisfaisants du photo-Fenton sont dus à une décomposition supplémentaire du peroxyde d'hydrogène par les UV et à une récupération plus efficace des ions Fe^{2+} . Une autre étape dans le développement de Fenton a été l'emploi de l'énergie électrique pour l'accélération. Selon Ganzenko et ses collaborateurs (Ganzenko et al., 2014), en fonction de la source des substrats pour le processus, quelques types d'hybridation électro-Fenton peuvent être distingués :

- Électro-Fenton avec production interne de H_2O_2 sur l'électrode via une réaction de réduction de l'oxygène (ORR), et Fe^{2+} externe (Fe^{3+} électrochimiquement régénéré \rightarrow Fe^{2+}) (Medrano-Rodríguez, 2020),
- Fered-Fenton avec ajout externe des deux réactifs et récupération électrochimique du Fe^{2+} (Li et al., 2007),

- Peroxicoagulation avec production électrogénérée in situ des deux réactifs (do Vale-Júnior et al., 2018),
- Peroxydation électrochimique avec génération interne de Fe^{2+} par un fer sacrificiel (acier) et ajout externe de H_2O_2 (Bueno et al., 2018).

La variation des deux procédés électro-Fenton et photo-Fenton mentionnés ci-dessus est le photoélectro-Fenton. De plus, le sonoélectro-Fenton est une variété curieuse d'hybride de Fenton. La tendance récente dans les hybrides de Fenton a été le solaire-Fenton, ainsi que le solaire photoélectro-Fenton hybride. Selon Brillas (Brillas, 2020), les principales forces motrices dans ce processus sont : la production interne de H_2O_2 sur la cathode, la formation directe de radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la surface de l'anode (par oxydation anodique, OA), la réaction de Fenton principale entre H_2O_2 interne et Fe^{2+} externe, la récupération électrochimique du Fe^{3+} en Fe^{2+} , la récupération photoréduite du Fe^{2+} par photoréduction de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, la photodécarboxylation des espèces carboxylates $\text{Fe}(\text{III})$.

e. Autres méthodes

- Rayonnement et acoustique

Étant donné que le rayonnement et l'acoustique ont une application limitée en tant que techniques autonomes dans le traitement des eaux usées en raison du coût ou de la faible efficacité, ils apparaissent comme une source de soutien prometteuse. En plus des types de rayonnement visible et UV, utilisés dans de nombreux traitements photochimiques, les rayonnements ionisants et non ionisants devraient être considérés comme un champ créatif pour la purification des eaux usées. L'oxydation des polluants dans les eaux usées par rayonnement ionisant est étudiée depuis les années 1960 (Trojanowicz et al., 2019 ; Sophie Le Caër, 2011 ; IAEA, 2008). Les sources de rayonnement ionisant incluent des éléments radioactifs tels que le ^{60}Co et le ^{137}Cs produisant des rayons γ ou des rayons X (Vinodgopal et Peller, 2003), ainsi que des faisceaux d'électrons provenant d'accélérateurs. Pendant le rayonnement ionisant, les polluants peuvent être attaqués dans les eaux usées de deux manières : radiolyse directe ou attaque des sous-produits de la radiolyse de l'eau. Le radical hydroxyle est l'ERO clé provenant de la décomposition de l'eau par rayonnement. Par conséquent, la technique de rayonnement fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA) (Duy et al., 2019). L'effet de soutien le plus souvent mentionné de la radiolyse est son effet positif sur le rapport DBO/DCO, augmentant la biodégradabilité des eaux usées textiles. En conséquence, la radiolyse a été rapportée comme une étape avant un traitement biologique (Sun et al., 2016) ou après traitement (He et al., 2016). Cependant, l'effet synergique a été étudié en associant la radiolyse à l'ozonolyse (Hu et al., 2006) ou à des oxydants chimiques (peroxyde d'hydrogène (Duy et al., 2019, Arshad et al., 2020, Jamil et al., 2020), chlore, persulfate de potassium (Guin et al., 2014)).

Les micro-ondes (MO) sont un exemple de rayonnement non ionisant à faible énergie utilisé volontiers dans le traitement des eaux usées (Fig. 5B). Cependant, l'énergie des MO est trop

faible pour produire des ROS à partir de l'eau (comme dans la radiolyse). Cependant, les MO sont utilisées dans les techniques hybrides à des fins d'amélioration en provoquant des effets thermiques et non thermiques. L'effet non thermique peut être particulièrement intéressant dans les POA. Lorsque les MO sont introduites dans l'eau et absorbées par un oxydant chimique, elles peuvent induire des « points chauds » produisant des radicaux OH•.

L'absorption de l'énergie des MO provoque des vibrations et rotations au niveau moléculaire ; lorsque l'excitation moléculaire est incluse, l'oxydant tend à rompre les liaisons polaires, produisant des ERO (Zuo et al., 2020). Cependant, l'effet thermique est également causatif car il améliore la réactivité des réactions chimiques. L'hybride de MO et d'UV en présence d'oxydants chimiques et de catalyseurs a été signalé comme réussi dans la décomposition des colorants (Verma et Samanta, 2018).

L'utilisation des ultrasons (US) peut être considérée comme le prochain type de POA. Cependant, l'effet chimique ne provient pas directement de l'onde US avec le polluant, mais plutôt de l'impact des US dans le développement de la cavitation acoustique dans les liquides.

La cavitation est un phénomène intéressant de formation, de croissance et de collapse implosif de bulles de gaz ou de vapeur dans le liquide. L'effondrement implosif crée des « points chauds » pour la dissociation de l'eau et la formation d'ERO. La cavitation acoustique non inertielle par l'application des US trouve une large application dans le traitement des eaux usées (Torres-Palma et Serna-Galvis, 2018). Cependant, la cavitation hydrodynamique inertielle, causée par une chute soudaine de pression, est également possible ; elle a un effet négatif sur la mécanique des rotors et des unités de pompage. Les US sont plus susceptibles d'être utilisés dans des techniques hybrides plutôt qu'en traitement unique à cause de la faible efficacité en traitement unique (Vinodgopal et al., 2003), surtout en combinaison avec la sonolyse et la photocatalyse. L'effet synergique de la sonolyse et de la photocatalyse a d'abord été étudié comme un effet de l'interaction positive des US avec la surface du catalyseur, entraînant un rendement catalytique plus élevé (Stock et al., 2000). Au fil du temps, l'irradiation supplémentaire provenant des US (sonoluminescence et chimiluminescence) a été mentionnée dans l'effet synergique global de l'hybride US-UV (Choi et al., 2020).

1.3.3. Approches biologiques

L'utilisation de méthodes biologiques pour la décoloration et la biodégradation des colorants textiles a attiré l'attention en raison de leur grande polyvalence, de leur respect de l'environnement, de leur rentabilité, de leurs conditions de réaction douces et de la minéralisation complète des chromophores organiques toxiques en produits finaux non toxiques (M. Yu et al., 2017). L'utilisation de micro-organismes tels que les levures, les champignons, les enzymes, les bactéries et les algues, qui ont la capacité de fragmenter et d'absorber les colorants, fait partie des méthodes biologiques largement utilisées pour l'élimination des colorants (Bhatia et al., 2017). L'application efficace des micro-organismes et de leurs enzymes dépend fortement de la charge en colorant, du temps de contact, de la charge de micro-

organismes ou de la concentration d'enzyme, de la température, du pH, de la concentration de sels dissous et de la concentration d'oxygène dissous dans le système (Adane et al., 2021).

L'objectif principal du traitement biologique est de convertir les colorants organiques récalcitrants en produits non toxiques. L'avantage principal du traitement biologique est l'utilisation de micro-organismes avec une grande capacité de biodégradation, que les eaux usées contenant des colorants soient traitées individuellement ou en consortium (Liu et al., 2018).

Les bactéries, les algues, les levures et les champignons, ainsi que les systèmes enzymatiques, sont tous des candidats biologiques viables pour le traitement des eaux usées textiles contenant des colorants, en convertissant les molécules de colorants en produits non toxiques (Coria-Oriundo et al., 2021).

La propriété de création de force attractive de la paroi cellulaire microbienne et du colorant azoïque présent dans les eaux usées est attribuée à divers groupes de composants de la paroi cellulaire microbienne tels que les groupes amino, carboxyle, hydroxyle, phosphate et autres groupes chargés (Jafari et al., 2014).

Chapitre 2

Colorants textiles,

Adsorption et

Adsorbants

Chapitre 2 : Colorants textiles, Adsorption et Adsorbants

Ce chapitre s'articulera autour de deux axes principaux. Tout d'abord, nous explorerons les différentes catégories de colorants en mettant en lumière leur origine, leurs diverses applications, ainsi que leur toxicité et leurs impacts environnementaux. Ensuite, nous nous pencherons sur le processus d'adsorption, en présentant ses principes fondamentaux et en détaillant les caractéristiques des adsorbants employés pour l'élimination des colorants.

2.1. Colorants textiles

La couleur est définie comme la réponse nette d'un observateur à des phénomènes physiques visuels impliquant une énergie rayonnante visible d'intensités variables sur la plage de longueurs d'onde comprise entre 400 et 700 nanomètres (nm) (Moody and Needles, 2004).

Les colorants peuvent être classés de différentes manières, notamment en ce qui concerne la couleur, l'utilisation prévue, le nom commercial, la composition chimique et la base d'application. De ces méthodes de classification, la constitution chimique et la base d'application ont été les plus largement utilisées. La constitution chimique indique les principaux chromophores présents dans le colorant, mais n'indique pas plus que de tels aspects structurels du colorant (Moody and Needles, 2004).

2.1.1. Classification selon l'origine d'obtention

Généralement, les colorants sont classés en deux grandes catégories en fonction de leur application ou de leur structure chimique. La classification basée sur les applications sépare les colorants en groupes tels que réactifs, acides, basiques, sulfures, mordants, directs, dispersés, pigments, cuves et colorants azoïques (Popoola, 2015).

Tandis que structurellement, ils peuvent être catégorisés en indamines, diphénylméthanes, xanthènes sulfures, caroténoïdes, acridines, quinoléines, anthraquinones, nitro, azo, indigoïdes, cétones amino- et hydroxyphthalocyanines, pigments inorganiques, etc. En fonction de leur charge, ils peuvent être des colorants anioniques, non ioniques ou cationiques. Cependant, selon leur réactivité chimique, ils sont classés comme colorants acides, basiques, réactifs, directs ou dispersés et azoïques (Ventura-camargo et al., 2013).

De plus, la classification en fonction des constituants azoïques pourrait être monoazo, diazo, triazo, tétrakisazo ou plus (Bafana et al., 2011). Ces diverses classifications, leurs constituants aromatiques et leurs substituants auxochromiques expliquent leur vaste application

dans l'industrie textile et déterminent l'arrangement des liaisons avec les polymères cellulosiques, protéiques, régénérés et synthétiques (Popoola, 2015, Benkhaya et al., 2020).

Cependant, selon leur origine les colorants textiles sont classés en deux catégories : colorants naturels et colorants synthétiques.

2.1.2. Colorants naturels

Les colorants naturels sont utilisés depuis des milliers d'années par diverses cultures à travers le monde pour colorer les textiles, les aliments et d'autres matériaux (Krishna et al., 2018). Ils sont respectueux de l'environnement, non toxiques et biodégradables. Les colorants naturels possèdent des propriétés uniques telles que la solidité des couleurs, la résistance à la lumière et la résistance à la décoloration, ce qui les rend très recherchés pour diverses applications (Samanta et al., 2020). Les colorants naturels sont classés selon le schéma de la figure 1. Ils sont obtenus à partir de plantes, d'animaux et de sources minérales. Certaines des principales classes de colorants naturels sont illustrées dans la Figure 2.1

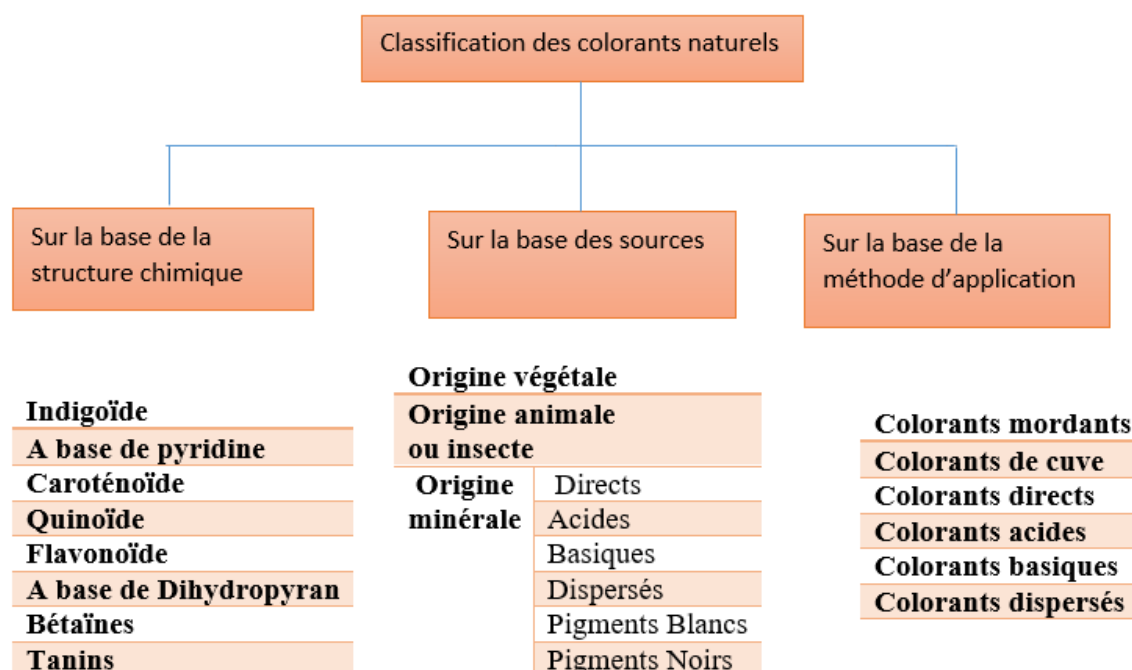


Figure 2.1. Classification des colorants naturels (Salauddin et al., 2021)

a. Colorants à base de plantes

Les colorants à base de plantes ont une longue histoire d'utilisation dans diverses cultures pour colorer les textiles, les objets artisanaux et les œuvres d'art. Ces colorants sont obtenus à

partir de différentes parties des plantes, y compris les racines, les feuilles, les tiges, les fleurs et les fruits, et ils offrent une large gamme de couleurs.

De nombreuses espèces de plantes sont réputées pour leurs couleurs vives et distinctives, qui ont été exploitées pour teindre les textiles, les cosmétiques et d'autres applications. Ces couleurs sont souvent le résultat de composés chimiques actifs présents dans ces plantes. Des exemples de telles plantes incluent l'indigo, la garance, le curcuma, le henné, le bois de campêche, l'oignon, le noyer noir, la gaude, le souci, le pastel des teinturiers, la banane, le souci officinal, l'oseille de Guinée, la noix de cola, le rocou, l'igname, la pois rouge et la mauve.

L'indigo (*Indigofera tinctoria*) est l'un des colorants naturels à base de plantes les plus anciens connus et est utilisé depuis des milliers d'années. La couleur bleue est extraite des feuilles de la plante d'indigo grâce à des processus de fermentation. Cette technique a été employée par diverses cultures à travers le monde (Kapur, 2007).

De même, la racine de la **garance (*Rubia tinctorum*)** est une source de colorants rouge et orange. Elle est cultivée depuis des siècles et était utilisée dans des civilisations anciennes telles que l'Égypte et la Grèce (Kapur, 2007).

Le curcuma (*Curcuma longa*), une épice aux fortes propriétés colorantes, donne des couleurs jaune et orange vives. Il est utilisé dans les cultures asiatiques pour teindre les textiles et en médecine traditionnelle. La couleur jaune intense du curcuma est principalement dérivée des curcuminoïdes, la curcumine étant le principal composé actif responsable de sa teinte caractéristique (Gupta, 2013).

De même, **le henné (*Lawsonia inermis*)** est célèbre pour son utilisation dans l'art corporel et la coloration des cheveux. La couleur brun-rouge produite par le henné est due à la lawsone, un pigment naturel présent dans les feuilles de la plante de henné (Kaul, 2013).

Le bois de campêche (*Haematoxylum campechianum*) produit une gamme de couleurs, y compris des violets profonds et des bleus. Il est obtenu à partir du bois de cœur de l'arbre de campêche et était historiquement utilisé dans la production de colorants de haute qualité (Granito, 2018).

Les pelures d'oignon peuvent être utilisées pour créer de belles nuances de jaune et de brun. Cela représente une manière d'utiliser les déchets de cuisine pour la teinture naturelle (Barros, 2009, Alegbe et al., 2024).

Les coques de noix noire (*Juglans nigra*) fournissent une teinture brune riche qui est utilisée depuis des siècles en Amérique du Nord ([Jacobsen, 2004](#)). La gaude (*Reseda luteola*), une plante à fleurs jaunes, produit une teinture jaune brillant qui est utilisée en Europe ([Bernier, 2019](#)).

L'œillet d'Inde (*Tagetes spp.*) produit des teintures jaune vif et orange à partir de leurs pétales. Ils sont souvent utilisés pour la teinture et en médecine traditionnelle ([Nidiry, 2016](#)). Les feuilles de pastel des teinturiers (*Isatis tinctoria*) étaient utilisées en Europe pour produire des teintures bleues, semblables à l'indigo ([Bernier, 2019](#)).

La couleur verte riche des feuilles et des fruits de la **banane (*Musa sapientum*)** est due à la présence de chlorophylle, un pigment essentiel à la photosynthèse. Les teintes orange et jaune vives des pétales du souci officinal (*Calendula officinalis*) sont attribuées à la présence de pigments caroténoïdes, notamment la lutéine et la zéaxanthine ([Frayn, 2012](#)).

La couleur rouge profond des calices de **l'oseille de Guinée (*Hibiscus Sabdariffa*)** est due à la présence de pigments anthocyaniques, en particulier le cyanidine-3-sambubioside ([Mansur, 2014](#)), tandis que la couleur brune de **la noix de kola (*Cola acuminata*)** est attribuée à la présence de tanins, spécifiquement les catéchines et les proanthocyanidines, qui contribuent également à ses propriétés astringentes ([Okwu, 2014](#)).

Les graines de rocou (*Bixa orellana*) produisent une couleur allant du jaune à l'orange en raison de la présence de pigments caroténoïdes, notamment la bixine et la norbixine ([Carrillo-Perdomo et al., 2015](#)), tandis que la couleur **de la chair de l'igname (*Dioscorea rotundata*)** varie entre le violet et le jaune en raison de la présence d'anthocyanines et de caroténoïdes respectivement ([Obirikorang et al., 2014](#)).

Les graines de pois rouge (*Abrus precatorius*) sont d'un rouge vif en raison de la présence d'abrine, qui confère à la fois la couleur et des propriétés cytotoxiques puissantes ([Vetter, 2001](#)). Le composé exact responsable de la coloration spécifique dans **la mauve (*Annickia chlorantha*)** n'est pas facilement disponible dans la littérature. Cependant, la mauve tire sa couleur de pigments comme les flavonoïdes, les anthocyanines et les caroténoïdes, car la plupart des autres plantes obtiennent souvent leurs couleurs de ces pigments ([Soto-Hernandez et al., 2012](#)).

Le Tableau 2.1 résume certaines des plantes et leurs parties qui ont été explorées pour les colorants.

Tableau 2.1 : Plantes explorées pour les teintures et les couleurs produites.

Plante	Partie utilisée	Couleur	Référence
<i>Abies spectabilis</i> (sapin de l'Himalaya)	Cône	Violet/pourpre	Siva, 2007
<i>Abrus precatorius</i> (pois rouge)	Fleure	Rouge	Adedapo et al., 2017
<i>Acacia nilotica</i> (gomme arabique, Babool)	Feuilles/écorces	Jaune/marron	Erdem, 2015
<i>Adhatodavastica nees</i> (noix de malabar)	Feuilles	Jaune	Singh et al., 2017
<i>Aegle marmelos</i> (Bael ou Maja)	Ecorce du fruit	Jaune	Kadam et al., 2018
<i>Ageratina adenophora</i>	Feuilles	Jaune	Fan et al., 2018
<i>Ageratum conyzoides</i> (Herbe de chèvre)	Plante entière	Jaune	Ghimire et al., 2004
<i>Allium cepa</i> (Oignon)	Fruits/feuilles	Jaune	Vankar et al., 2009
<i>Aloe barbadensis</i> L. (Aloe vera)	Plante entière	Rouge	Annapoorani et al., 2015
<i>Ananas comosus</i> (ananas)	Pelures	Jaune	
<i>Annickia chlorantha</i> (Mauve)	Ecorce de tige	Marron	Alade et al., 2021
<i>Azadirachata indica</i> (Neem)	Ecorces	Marron	Bukhari et al., 2015
<i>Barleria prionitis</i> L. (Fleur de porc-épic)	Fleur	Jaune	Pal et al., 2018
<i>Berberis aristata</i> (Épine-vinette indienne)	Ecorce	Jaune	Semwal et al., 2012
<i>Betula utilis</i> (Bhojpatra)	Gomme de l'arbre	Marron	Umunakwe et al., 2021
<i>Bixa orellana</i> (Roucou)	Fruit	Orange reddish	Singh et al., 2017
<i>Calendula officinalis</i> (Souci officinal)	Fleur	Jaune	Akinola et al., 2019, Chalakkal et al., 2019
<i>Camellia sinensis</i> (Thé)	Feuilles	Marron	Kaur, 2015
<i>Capsicum annum</i> L. (Piment)	Fruit	Rouge	Kulkarni et al., 2011
<i>Cassia fistula</i> L. (Cassia fistula)	Ecorces	Marron	Mongkholrattanasit et al., 2016
<i>Castanopsis indica</i> (Châtaignier indien)	Ecorces	Marron	Ramprasath et al., 2017
<i>Cedrela toona</i> (Cédrela)	Fleur/feuilles	Jaune/rouge	Yilmaz et al., 2017
<i>Chromolaena odorata</i> (Herbe du Siam)	Plante entière	Jaune	Anon, 2001
<i>Cola acuminata</i> (Noix de kola)	Noix	Marron	Ibezim et al., 2019
<i>Crocus sativus</i> L. (Safran)	Fleur	Jaune/orange	Wahyuonoa et al., 2012
<i>Curcuma longa</i> (Curcuma)	Racine/Rhizome	Orange/jaune	Dulal Hosen et al., 2021
<i>Dillenia indica</i> (pomme d'éléphant)	Feuilles	Marron	Banna et al., 2023
<i>Dioscorea rotundata</i> (Igname)	Tubercule	Marron	Yakubu et al., 2019
<i>Embeliaribes</i> (Embélie)	Fruit	Rouge	Mirjalili et al., 2013
<i>Eugenia jambolana</i> L. (Jambolan)	Ecorces/feuilles	Rouge	Chaitanya, 2014, Kannanmarikani et al., 2015
<i>Gardenia jasminoides</i> (Gardenia jasminoides)	Fruit	Jaune	R. Kumar et al., 2016
<i>Gossypium herbaceum</i> (Coton levantin)	Fleurs	Jaune	Armiyanti et al., 2010
<i>Hibiscus sabdariffa</i> (Roselle)	Calice	Rouge	Satish Kumar et al., 2024
<i>Indigofera tinctoria</i> L.	Graines	Bleu	Pattanaik et al., 2021

<i>Juglans regia</i> (noyer royal)	Feuilles	Rougeâtre/marron	Geelani et al., 2021
<i>Kigelia Africana</i> (saucissonnier)	Fleur	Rouge	Satish Kumar et al., 2024
<i>Lawsonia inermis</i> (Henné)	Fleurs	Marron/rougeâtres	Osuji et al., 2020
<i>Mangifera indica</i> (mangue)	Pelures	Marron	Adedokun et al., 2023
Microalgues	Microalgues	Vert/bleuâtre	Alexandre et al., 2024
<i>Mucuna slonaei</i> F dye (arbuste sarmonteux)	Feuilles	Orange	Jabar et al., 2021
<i>Musa paradisiaca</i> (banane)	Pelures	Jaune	Adedokun et al., 2023
<i>Musa sapientum</i> (Banane)	Ecorce de tige	Jaune/orange	Adeoye et al., 2018,
Oignon	Pelures	Jaune	Nguyen et al., 2021
Orange	Pelures	Jaunâtre	Che et al., 2024
<i>Punica granatum</i> (grenade)	Pelures	Marron	Adedokun et al., 2023
Quinoa	Feuilles	Jaune	Taherirad et al., 2024
<i>Rubia tinctorum</i> (garance)	Racines	Rouge	Goverdina et al., 2021
<i>Rumex abyssinicus</i>	Racines	Jaune	Bekele et al., 2024
<i>Senegalia catechu</i> (Catechu)	Ecorces	Marron/noir	Shinde et al., 2019
Verge d'or canadienne	Plante entière	Jaune	Nguyen et al., 2021

Avantages et défis des colorants à base de plantes

Les colorants dérivés de plantes présentent une large gamme d'avantages qui leur permettent d'être utilisés dans les industries textiles, alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Premièrement, ils sont renouvelables et durables, car ils peuvent être cultivés et récoltés sans utiliser de produits chimiques synthétiques. Ils sont généralement obtenus à partir de fleurs, de feuilles, de racines et de fruits de plantes, ce qui en fait un choix durable ([Patel et al., 2018](#)). Secondement, ils sont généralement biodégradables, ce qui signifie qu'ils se dégradent naturellement sans contribuer à la pollution environnementale ([Palmeira et al., 2019](#)).

Malgré leurs avantages, les colorants végétaux présentent également certains défis. Un défi majeur est la variabilité de la couleur pouvant être obtenue à partir de la même source végétale. Cela rend difficile l'obtention de teintes de couleur uniformes et l'identification et la quantification des pigments individuels présents dans une plante particulière. Il y a également le défi de la complexité des extraits de plantes, qui peuvent contenir de nombreux composés en plus des pigments colorants, rendant difficile leur séparation et leur analyse ([Gonzalez-Mas et al., 2019](#)). Un autre défi est le potentiel de décoloration des colorants végétaux au fil du temps, ce qui peut affecter la longévité des produits teints. Ces défis limitent généralement le succès commercial et l'adoption généralisée des colorants à base de plantes ([Santos et al., 2020](#)).

b. Colorants d'origine animale

Ces colorants sont dérivés de différentes parties des animaux (coquilles, insectes, sécrétions) et sont utilisés depuis l'Antiquité.

- **Cochenille** : Teinture rouge obtenue à partir d'insectes femelles (*Dactylopius coccus*) vivant sur des cactus. Utilisée en Amérique depuis des siècles (Alaskar et al., 2021, Serrano, 2011).
- **Kermès** : Insecte utilisé pour des teintures rouges. Présent sur des chênes méditerranéens.
- **Insecte lac** : Pigment rouge issu de sécrétions résineuses d'insectes (*Coccus lacca*), utilisé en Asie. Il possède des propriétés antioxydantes intéressantes (Zhang et al., 2011).
- **Escargots de mer (Murex, Purpura)** : Sources de violet tyrien et de tehlét (bleu-violet). Colorants prestigieux et coûteux dans l'Antiquité.
- **Bolinus brandaris, Hexaplex trunculus, Stramonita haemastoma** : Mollusques producteurs de teinture pourpre.
- **Dolabella auricularia** : Mollusque marin sécrétant des composés chimiques colorants pourpres.
- **Sépia** : Pigment brun extrait du sac d'encre de la seiche (*Sepia officinalis*).
- **Guanine, noir d'os, encre de calmar** :
 - *Guanine* : Pigment nacré issu des écailles de poisson.
 - *Noir d'os* : Pigment noir à base d'os carbonisés.
 - *Encre de calmar* : Colorant alimentaire noir

c. Colorants à base de champignons

On peut citer les pigments extraits du mycélium de champignons (Jones, 2018). Par exemple, l'orcelle (*Rocella* sp.) produit une teinture violette traditionnelle, présentant un intérêt écologique et un potentiel pour l'industrie textile grâce à sa biodégradabilité et à sa production durable (Hapke et al., 2010 ; Johnson, 2020).

2.1.3. Colorants synthétiques

Le premier colorant synthétique, la mauvéine, a été découvert accidentellement en 1856 par Perkin à partir du goudron de houille (Rippon and Evans, 2012), marquant le début de l'industrie chimique des colorants. Par la suite, de nombreux colorants synthétiques, comme

l'alizarine et la fuchsine, ont été développés, principalement en Europe. La fin du 19^e siècle a vu la structuration d'une industrie mondiale offrant une large gamme de couleurs, une meilleure stabilité, et de nouvelles applications dans divers secteurs (textile, papier, plastique, alimentaire) (Hunger, 2003). Toutefois, des préoccupations environnementales et sanitaires sont aussi apparues.

Les colorants synthétiques sont des substances organiques colorées qui se lient chimiquement aux fibres textiles. Ils offrent une palette de couleurs variée, stable et reproductible, surpassant les colorants naturels. Leur classification repose soit sur leur structure chimique soit sur leur méthode d'application.

Les colorants synthétiques comportent deux éléments principaux :

- **Chromophores** (groupes responsables de la couleur : $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, etc.)
- **Auxochromes** (groupes qui améliorent l'affinité et la fixation aux fibres : $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$)

Colorants azoïques

Ils forment la plus grande famille de colorants synthétiques, fabriqués principalement par diazotation et couplage d'amines aromatiques. Ils présentent d'excellentes propriétés de solidité et une forte solubilité dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonates, et ils sont largement utilisés dans l'industrie textile.

Les colorants azoïques, sont largement utilisés dans les industries textiles, du papier et de la peinture. Cependant, leur toxicité constitue une menace environnementale majeure. Lors de leur rejet, ils se transforment en amines aromatiques, substances mutagènes et cancérigènes. Certains colorants comme le noir direct 38 produisent des sous-produits dangereux comme la benzidine.

D'autres familles de colorants synthétiques sont également utilisées :

- Anthraquinoniques : bonne résistance à la lumière, dérivés de l'anthracène.
- Indigo : dérivés colorés avec effets hypochromiques.
- Xanthènes : fluorescents, utilisés comme traceurs.
- Phtalocyanines : très stables à la lumière, notamment la phtalocyanine de cuivre.
- Nitrés et nitrosés : anciens, bon marché, structures simples.

- Diphénylméthane et triphénylméthane : moins utilisés, parmi les premiers colorants synthétiques.
- Polyméthiniques (cyanines) : chaînes polyméthine avec hétérocycles aux extrémités

2.2. Classification selon la solubilité et les applications industrielles

Les colorants textiles se classent principalement en deux grandes catégories : **solubles dans l'eau** et **insolubles dans l'eau**, chacun adapté à des types spécifiques de fibres et d'applications industrielles.

2.2.1. Colorants solubles dans l'eau

- a) Colorants acides : Ces colorants anioniques sont riches en groupes sulfonates ou carboxyliques (Moody et al, 2004), ce qui les rend solubles dans l'eau et aptes à former des liaisons ioniques avec les fibres cationiques (laine, nylon, acrylique). Leur palette de teintes est très étendue (Hauser, 2011).
- b) Colorants basiques (cationiques) : Composés de sels colorés dérivés d'amines, ils interagissent avec les fibres à charge négative (acryliques, nylon modifié). Malgré leurs teintes vives, leur tenue est parfois faible sans mordantage préalable.
- c) Colorants métallifères : Ces colorants sont des complexes formés avec des ions métalliques (Cr, Co, Ni). Grâce à cette association, ils présentent une excellente solidité sur des fibres comme la laine, la soie ou le polyamide (Iyim et al., 2009).
- d) Colorants réactifs : Très utilisés pour les fibres cellulosiques (surtout le coton), ils forment des liaisons covalentes avec les fibres, assurant une excellente fixation, stabilité et brillance. Ils contiennent des groupes réactifs comme les triazines ou vinylesulfones (Lim et al., 2010).
- e) Colorants directs : Solubles dans l'eau, ces colorants sont appliqués directement sur les fibres cellulosiques sans mordant. Leur coût est faible et leur gamme de coloris vaste, mais leur tenue au lavage est limitée.

2.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

- a. Colorants dispersés : Destinés aux fibres synthétiques hydrophobes (polyester, acétate), ce sont des poudres ou liquides finement dispersés dans l'eau. Non ioniques et peu solubles, ils nécessitent des températures élevées et des agents dispersants pour une application efficace (Clark, 2011).
- b. Colorants de cuve : Ils deviennent solubles par réduction en milieu alcalin avant d'être réoxydés dans la fibre, assurant une fixation durable (Berradi et al., 2019 ; Hassaan et al., 2017).

Réputés pour leur solidité et leur résistance, ils sont adaptés aux fibres naturelles (ex : indigo pour jeans).

c. Colorants au soufre : Principalement utilisés pour teindre le coton en noir, ils sont appréciés pour leur faible coût, leur bonne résistance à la lumière et à l'eau, bien qu'ils soient peu brillants. Ils existent sous plusieurs formes selon leur traitement chimique.

d. Pigments : Contrairement aux colorants, les pigments sont totalement insolubles et inertes vis-à-vis des fibres. Ils nécessitent un liant pour être fixés. Utilisés surtout en impression textile, ils peuvent être organiques ou inorganiques (ex : oxydes métalliques) (Nguyen et al., 2016).

2.1.3. Toxicité des colorants textiles et ses impacts

Les effluents non traités par l'industrie textile contiennent une large gamme de polluants organiques, dont les plus répandus sont les colorants textiles (Oyeniran et al., 2021). Il est intéressant de noter que parmi ces derniers, les colorants azoïques, qui contiennent structurellement un ou plusieurs groupes azoïques, constituent la classe la plus importante (plus de 60%) parmi les groupes de colorants textiles et les colorants les plus largement utilisés dans l'industrie textile (Bhattacharya et al., 2018 ; Thangaraj et al., 2021). Les procédés de teinture textile inefficaces entraînent le rejet de 15 à 50% des colorants azoïques qui ne sont pas liés aux tissus dans les eaux usées générées (Singha et al., 2021).

Les processus de teinture textile inefficaces provoquent la libération de 15 à 50 % des colorants azoïques qui ne sont pas fixés sur les fibres et les tissus dans les eaux usées générées (Singha et al., 2021). Certaines usines textiles traitent leurs eaux usées pour dégrader les colorants azoïques libres rejetés dans l'environnement, tandis que d'autres déversent directement des effluents industriels non traités dans les cours d'eau, posant ainsi de graves menaces écotoxicologiques ainsi que des effets toxiques sur les organismes vivants. Dans les pays en développement, les agriculteurs utilisaient des eaux usées contenant des effluents industriels non traités pour irriguer leurs terres agricoles, ce qui avait un impact négatif sur la qualité du sol et les taux de germination des cultures (Jiku et al., 2021 ; Ao et Zayed, 2022).

Les colorants azoïques déversés dans l'eau réduisent la pénétration de la lumière, ce qui nuit à la performance des algues et des plantes aquatiques en croissance. De plus, les colorants ingérés par les poissons et autres organismes vivants peuvent être métabolisés dans leur corps en intermédiaires toxiques, ce qui peut avoir un impact négatif sur la santé des poissons et de leurs prédateurs (Elgarahy et al., 2021).

2.1.3.1. Influence sur l'être humain

A. Toxicité aiguë des colorants textiles

Les colorants textiles, qui sont hautement toxiques et potentiellement cancérogènes, ont été associés à une variété de maladies humaines et animales (Tounsadi et al., 2020 ; Jin et al., 2021). La toxicité aiguë implique l'ingestion orale et l'inhalation, l'irritation de la peau et des yeux, ainsi que la sensibilisation cutanée (Clark, 2011).

Les principaux problèmes de toxicité aiguë liés aux colorants textiles sont l'irritation de la peau et la sensibilisation cutanée, principalement causées par les colorants réactifs pour le coton et la viscose, ainsi que par les colorants dispersés pour le polyester, le polyamide et la rayonne acétate. Les colorants textiles peuvent provoquer des maladies allant de la dermatite à des problèmes avec le système nerveux central. Ces problèmes peuvent être causés par la substitution des cofacteurs enzymatiques, ce qui entraîne l'inactivation des enzymes elles-mêmes (Wu et al., 2021).

Certains colorants réactifs provoquent des dermatites de contact, des conjonctivites allergiques, des rhinites, de l'asthme professionnel ou d'autres réactions allergiques chez ces travailleurs (Hunger, 2003).

Parmi tous les agents colorants, les colorants dispersés (DD) sont responsables de la plupart des réactions allergiques, car ce sont des substances hydrophobes de faible poids moléculaire capables de pénétrer à travers la peau. Le facteur principal de migration possible est le fait que les CD sont liés aux fibres textiles via des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène (Christie, 2007).

B. Toxicité chronique des colorants textiles

La génotoxicité est le principal risque potentiel pour la santé à long terme de certains colorants textiles. Cela est devenu évident lorsqu'une forte incidence de cancer de la vessie a été observée chez les ouvriers d'usine impliqués dans la fabrication de certains colorants durant la période de 1930 à 1960. Les composés spécifiques impliqués étaient la fuchsine, l'auramine, la benzidine et la 2-naphthylamine (Christie, 2007, Suryavathi et al., 2005).

En raison de leur utilisation répandue dans les industries textile, papetière et du cuir, les colorants azoïques dérivés de la benzidine et de ses dérivés ont été minutieusement étudiés pour leur toxicité, qui a été liée au cancer de la vessie chez l'humain (Tounsadi et al., 2020). Chez

les mammifères, la microflore intestinale métabolise les colorants azoïques en leurs amines parentes, qui sont facilement absorbées par l'intestin, et leur présence dans l'urine humaine et animale a été documentée (Amin et al., 2016). Les colorants textiles tels que le Reactive Green 19, le Disperse Red 1 et le Reactive Blue 2 ont tous un effet génotoxique à long terme sur la santé humaine. Le Reactive Green 19 a été trouvé génotoxique de manière dépendante de la dose, tandis que le Reactive Blue 2 et le Disperse Red 1 ne l'étaient pas (Leme et al., 2015).

Lors du traitement de l'eau, le chlore réagit avec les composés organiques pour former des trihalométhanes, qui sont des sous-produits de la chloration utilisés pour éliminer les micro-organismes nuisibles (Zhao et al., 2017). Cependant, l'exposition à long terme à ces composés est nocive pour la santé humaine, y compris pour le cancer de la vessie, le cancer du côlon et le cancer colorectal, ainsi que pour l'immunité humaine (Tounsadi et al., 2020).

2.1.3.2. Impact des colorants textiles sur les environnements aquatiques et terrestres

Bien que l'eau recouvre la majeure partie de la planète, l'humanité est confrontée à une grave pénurie d'eau potable de qualité. Cette crise est accentuée par l'usage intensif de l'eau dans les secteurs agricole (70 %), industriel (19 %) et domestique (11 %).

L'industrie textile, en particulier, contribue fortement à la pollution de l'eau à cause du rejet d'effluents contenant des colorants azoïques et d'autres polluants organiques, souvent toxiques même après traitement. Ces substances altèrent gravement les écosystèmes aquatiques, empêchent la lumière de pénétrer l'eau, réduisent la photosynthèse, et affectent la faune et la flore aquatiques.

Ces colorants, difficilement biodégradables, ont des effets nocifs non seulement sur l'environnement mais aussi sur la santé humaine : allergies, maladies de peau, cancers, et mutations génétiques. Ils perturbent aussi l'équilibre biologique de l'eau en diminuant l'oxygène disponible, en provoquant des odeurs, des goûts désagréables, et des proliférations bactériennes. Chez les poissons, ils entraînent des troubles physiologiques, réduisent la croissance, la nutrition et peuvent même transmettre des toxines aux humains via leur consommation.

Enfin, les systèmes naturels ne parviennent plus à compenser la charge organique introduite par ces effluents, ce qui entraîne une désoxygénation de l'eau et une détérioration durable des milieux aquatiques. Les colorants synthétiques, très stables, résistent aux traitements classiques, rendant la pollution persistante et difficile à éradiquer.

2.2. Adsorption

2.2.1. Définition

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide (ou deux fluides), par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide, et la phase fluide (P. Wuithier, 1972).

Lorsque le solide est mis en contact avec le fluide, des forces s'exercent entre la surface solide et ce corps, entraînant la formation de liaisons : c'est ce phénomène qui est appelé adsorption. Ces liaisons sont plus ou moins fortes, en fonction de la nature des composés et du solide mis en jeu et peuvent conduire, dans le cas de mélanges, à l'adsorption sélective de certains constituants (J.P Wauquier, 1998).

Bien que plusieurs approches aient été suggérées pour éliminer les colorants, les procédés d'adsorption restent les techniques les plus attrayantes en raison de leur simplicité et de leur rentabilité (Li et al., 2019).

2.2.2. Différents types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique ou l'adsorption chimique, chacune ayant ses propriétés comme indiqué dans le tableau 2.2 (Brandani, 2020 ; Cheng et al., 2019).

Tableau 2.2 : Comparaison entre la chimisorption et la physisorption

<i>Propriété</i>	<i>Chimisorption</i>	<i>Physisorption</i>
<i>Cinétique</i>	<i>Très lente</i>	<i>Rapide et indépendante de la température</i>
<i>Désorption</i>	<i>Difficile</i>	<i>Facile</i>
<i>Energie de liaison</i>	<i>100-1000 kj/mol</i>	<i>10-100 kj/mol</i>
<i>Molécules</i>	<i>Détruites</i>	<i>Préservées</i>
<i>Température du processus</i>	<i>Supérieur à la température d'ébullition de l'adsorbat</i>	<i>Relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat</i>
<i>Type de formation</i>	<i>Formation monocouche</i>	<i>Formation multi et monocouche</i>
<i>Type de liaison</i>	<i>Chimique</i>	<i>Van der Walls</i>
<i>Mécanisme</i>	<i>Noyau Rétrécissant</i>	<i>Diffusion</i>

2.3. Adsorbants

Pour être adapté aux applications commerciales, un adsorbant doit avoir : une sélectivité élevée permettant des séparations nettes, une grande capacité à minimiser la quantité de l'adsorbant nécessaire, des propriétés cinétiques et de transport favorables pour une adsorption rapide et stabilité thermique, y compris une solubilité extrêmement faible dans le fluide en contact pour préserver la quantité de l'adsorbant et ses propriétés.

Il doit avoir également une dureté et une résistance mécanique afin d'empêcher l'écrasement et l'érosion, une tendance à la fluidité pour faciliter le remplissage ou la vidange vaisseaux, une haute résistance à l'encrassement pour une longue durée de vie, l'absence de tendance à favoriser des réactions chimiques indésirables. Sans oublier la possibilité de régénération, et le coût relativement faible (Wauquier, 1998).

Tableau 2.3 : Avancées Récentes dans les Modèles Cinétiques d'Adsorption : Leur Application aux Types de Colorants

Adsorbant	Adsorbat	Modèle cinétique	Isotherme d'adsorption	Référence
Aérogel magnétique de chitosane carboxyméthylé	Violet Crystal Bleu de méthylène Rouge congo Méthyle orange	PSO	Langmuir	Lei et al., 2021
Moules/oxyde de graphène	Bleu de méthylène	PPO	Langmuir	Thu et al., 2023
Nano-composite de silice mésoporeuse à base d'oxyde de fer	Bleu de méthylène	/	Freundlich	Saod et al., 2025
Graines de Pithecellobium brute et ultrasoniquée	Eriochrome Noir	PPO	Freundlich	Karishma et al., 2024
Nanocomposites d'oxyde métallique et d'argile	Rouge Congo	PSO	Langmuir	Rasilingwani et al., 2024
Heulandite	Safranine T	PSO	/	Abukhadra and Mohamed, 2019
Clinoptilolite	Safranine T	PSO	/	Abukhadra and Mohamed, 2019
Philipsite	Safranine T	PSO	/	Abukhadra and Mohamed, 2019
Nanoparticules de magnétites (Azolla)	Violet cristal	PSO	Langmuir	Alizadeh, 2017

Nanoparticules de magnétites (Feuilles de figuier)	Violet cristal	PSO	Langmuir	Alizadeh, 2017
Calcite	Bleu de méthylène	PSO	Langmuir	Miyah et al., 2015
Pyrophyllite	Bleu de méthylène	PSO	Langmuir	Miyah et al., 2015
Pyrophyllite	Violet cristal	PSO	Langmuir	Miyah et al., 2017
Nanoparticules de fer chimiques	Violet cristal	PSO	Langmuir	Nasiri et al., 2019
Nanoparticules de fer biologique	Violet crystal	PSO	Langmuir	Nasiri et al., 2019
Nanomatériaux organométalliques de l'Institut Lavoisier	Bleu basique 41	PSO	Langmuir	Oveisi et al., 2018
Organometallic nanomaterials of the Lavoisier Institute	Rouge basique 46	PSO	Langmuir	Oveisi et al., 2018
Poussière de polissage de chèvre	Bleu de Crésyl brillant	PSO	Langmuir-Brunauer Emmett Teller	Roy et al., 2019
Microparticules magnétiques de chitosane	Tartrazine	PSO	Langmuir	Zheng et al., 2019
Microparticules magnétiques de chitosane	Jaune alimentaire 3	PSO	Langmuir	Zheng et al., 2019
Graines de rebut	Rhodamine B	PSO	Sips	Postai et al., 2016
Écorce de châtaigne-pain	Bleu de méthylène	PSO	Langmuir	Lim et al., 2017

La plupart des solides sont capables d'adsorber des espèces de gaz et de liquides. Cependant, seuls quelques-uns ont une sélectivité et une capacité suffisantes pour en faire des candidats sérieux pour les adsorbants commerciaux. Une grande surface spécifique, obtenue grâce à des techniques de fabrication d'adsorbant produisant des solides à structure microporeuse, revêt une importance considérable.

Selon la définition de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), un micropore mesure moins de 20 Å, un mésopore représente une valeur comprise entre 20 et 500 Å et un macropore > 500 Å (500 nm). Les adsorbants commerciaux typiques, qui peuvent être des granulés, des sphères, des pellets cylindriques, des flocons et/ou des poudres d'une taille allant de 50 µm à 1,2 cm, ont des surfaces spécifiques allant de 300 à 1 200 m²/g. Ainsi, quelques grammes d'adsorbant peuvent avoir une surface égale à celle d'un terrain de football (120 x 53,3 verges ou 5 350 m²) ! Une telle surface est rendue possible par une porosité des particules de 30 à 85% en volume avec des diamètres de pores moyens de 10 à 200 Å ([Seader et Henley, 2006](#)).

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèse : charbons actifs, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolites, terres décolorantes. Ils sont le plus souvent agglomérés, à l'aide de liants, sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée (Wauquier, 1998).

De nos jours, une multitude d'adsorbants a été développée afin d'améliorer l'efficacité d'adsorption et minimiser les coûts de l'opération. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différents adsorbants naturels les plus récents employés comme adsorbants très peu coûteux.

2.3.1. Adsorbants naturels d'origine animale

Parmi ces adsorbants on trouve les coquilles d'œuf et les moules. Certains auteurs ont utilisé la coquille d'œuf (CO) comme adsorbant tel que :

Waseem Ahmed et al (2020), et ce dans le but d'éliminer le SO₂ et le H₂S. Dans cette étude la CO crue a été soniquée (perturbation cellulaire et extraction) en présence de N, N-diméthyl-formamide à différentes températures. Il a été constaté que la sonication à une température plus élevée (80 °C) avait les meilleures capacités d'adsorption pour le SO₂ (2,4 mg/g) et le H₂S (1,85 mg/g) respectivement.

D'autres ont allé à utiliser le calcium contenu dans la Coquille d'œuf comme agent de modification d'un autre adsorbant naturel de faible coût tel que **Hongliang Cao et al. (2020)** qui ont étudié la modification de la paille de colza en utilisant le calcium de la coquille d'œuf afin de remplacer les produits chimiques tels le CaCO₃, Ca(OH)₂ et CaCl₂. L'adsorbant modifié s'avère être très efficace dans l'adsorption du phosphore (109.7 mg/g). Également, **X He et al. (2019)** ont synthétisé des nanocomposites (CuOZnO) à partir des membranes des coquilles d'œuf et les testé en adsorption. Les résultats révèlent une capacité d'adsorption allant jusqu'à 775 mg/g.

C. M Candido et al. (2020) ont modifié la membrane de coquille d'œuf par les nanoparticules d'argent, dans le but de l'utiliser pour l'élimination efficace du bleu de méthylène et de méthyle orange par adsorption.

M. El Haddad (2016) a étudié l'élimination de la fuchsine basique en utilisant un adsorbant naturel d'origine animale, il s'agit des coquilles de moules. Les données cinétiques montrent que le processus d'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux la cinétique. Les données d'adsorption présentent le meilleur ajustement à une capacité d'adsorption de $q_m=123.78 \text{ mg.g}^{-1}$ avec le modèle d'isotherme de Langmuir, suggérant

que l'adsorption se produit par la formation d'une monocouche. Les données thermodynamiques ΔH° (5247 kJ mol^{-1}) montrent que l'adsorption du colorant Fuchsine basique sur les coquilles de moules est un processus faisable d'une nature spontanée et endothermique.

De même, **W. Bessashia, et al. (2020)** ont étudié l'élimination de la fuchsine basique de l'eau à l'aide d'une membrane de coquille d'œuf par adsorption en mode batch à 293 K. Les résultats des données d'adsorption cinétique ont été bien adaptés par le modèle de pseudo-second ordre. A la lumière de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (de 3.891 à 50 $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la fuchsine basique (de 20 à 250 ppm). le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich est le plus approprié. Les paramètres thermodynamiques ont révélé que la valeur négative de ΔH° signifie la nature exothermique de la réaction qui se produit pendant le processus d'adsorption.

Perez-Calderon J et al. (2018) ont préparé du chitosane afin de l'employer dans l'élimination le colorant azoïque Rouge Réactif RR-195 par adsorption. Une efficacité d'élimination de 84.2% correspondants à une concentration initiale de 300 mg/L a été enregistrée.

De plus, **Huanhuan Ma et al. (2018)** ont utilisé le chitosane (CS) seule pour éliminer les colorants anioniques et cationiques des solutions aqueuses et cet adsorbant s'est avéré très efficace vu la manière intelligente qui a été employée. Ce chitosane a été d'abord utilisé pour éliminer le colorant anionique rouge Congo (CR), ce qui a donné une molécule CS-CR chargée négativement. Ces particules ont été ensuite utilisées pour éliminer le colorant cationique bleu de méthylène en solution. Le taux d'élimination atteint était de 99.9% et la capacité d'adsorption était de 14971.7 mg/g.

J. Xing et al (2018) ont préparé une éponge de chitosane tridimensionnelle avec une structure micro-nanofibreuse en adoptant des solvants ternaires acide acétique/eau/tétrahydrofurane et une température de trempe de -196°C . Cette éponge de chitosane a montré une capacité d'adsorption considérablement améliorée de l'acide bleu 113 (soit 687 mg/g) par rapport à l'éponge de chitosane (176.5 mg/g) préparée avec des solvants binaires acide acétique/eau et une température de trempe de -20°C .

D'autres recherches plus récentes sont résumées dans le tableau suivant avec quelques propriétés des adsorbants utilisés :

Tableau 2.4 : Propriétés de quelques adsorbants d'origine animale

Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée (mg/g)	Surface spécifique (m ² /g)	Modification	Référence
Coquilles de crabe	Bleu de méthylène, éosine	0.99 (chitine)	27.93 (chitine)	(Matériau blanchi et chauffé)	Triunfo et al., 2024
Coquilles de crevette	Bleu de méthylène, éosine	0.081	48,97	(Matériau blanchi et chauffé)	Triunfo et al., 2024
Moroccan crab (<i>Portunus pelagicus</i>) shell	Orange G	/ 98.94% Taux d'élimination	/	Calciné à 800 °C	Laghzal et al., 2024
Coquilles de crevettes (nanoparticules de chitosane)	Vert brillant	59.52			Mondal et al., 2024
	B de méthylène				
	Marron réactif	38			

2.3.2. Adsorbants naturels d'origine végétale

A base de déchets d'agricultures : Plusieurs recherches récentes ont porté sur l'utilisation de matériaux naturels, modifiés ou composites comme adsorbants efficaces pour éliminer les colorants toxiques des milieux aqueux.

- **Sharma G et al. (2018)** ont mis au point un nanohydrogel à base de gomme arabique et d'acrylamide, synthétisé par micro-ondes, avec une capacité d'adsorption maximale de 90,9 mg/g pour le colorant cristal violet selon le modèle de Langmuir.
- **Safari M et al. (2018)** ont démontré que le traitement par ultrasons améliore nettement l'adsorption du rouge basique 46 en utilisant des nanostructures cellulose issues du genêt et de la paille, atteignant jusqu'à 93 % d'efficacité avec le genêt.
- **Siddiqui SI et al. (2018)** ont utilisé des graines de cumin noir lavées à l'acide pour éliminer le bleu de méthylène, atteignant une capacité d'adsorption de 73,529 mg/g.
- **Wu J et al. (2018)** ont montré que le champignon *Ganoderma lucidum*, sans modification, pouvait éliminer efficacement plusieurs colorants grâce à ses groupes fonctionnels hydroxyles et carbonyles.

- Concernant les pelures d'orange,
- **Ahmed M et al. (2019)** ont observé que les versions magnétisées atteignent une adsorption de 556,6 mg/g contre 138,9 mg/g pour les pelures simples.
- **Guediri A et al. (2019)** ont, quant à eux, utilisé de la poudre de pelures d'orange traitée à l'acide phosphorique pour éliminer le bleu de méthylène (307,63 mg/g à 25°C).
- **Degermenci GD et al. (2019)** ont étudié l'adsorption du bleu réactif 19 et du rouge réactif 218 sur la soie de maïs, obtenant des éliminations de 99 % dans des conditions optimales.
- **Jain SN et al. (2019)** ont utilisé des résidus de thé pour éliminer le bleu acide 25 avec une capacité maximale de 127,14 mg/g, et une bonne stabilité sur plusieurs cycles.
- Des adsorbants composites comme celui développé par **Khorasania AC et al. (2019)**, combinant pectine magnétique et *Chlorella vulgaris*, ont atteint une capacité exceptionnelle de 930 mg/g avec une bonne régénéralité.
- **Chen F et al. (2019)** ont modifié la lignine par lyophilisation et recuit à basse température, atteignant 156,4 mg/g pour la Rhodamine B, tout en obtenant de bons rendements
- **Fideles RA et al. (2019)** ont utilisé la bagasse de canne à sucre modifiée par estérification pour adsorber efficacement la safranine et l'auramine à pH 4,5 et 7, confirmant son potentiel en solution monocomposant et bicomposant.

Parmi d'autres déchets valorisés,

- **Chanzua HA et al. (2019)** ont utilisé des drêches de brasserie non modifiées pour éliminer le rouge Congo et le vert malachite (36,5 mg/g et 2,55 mg/g respectivement).
- **El Hajama M et al. (2019)** ont testé la sciure de cèdre et d'acajou, atteignant respectivement 217,39 mg/g et 149,25 mg/g pour le bleu de méthylène.
- **Jawad AH et al. (2019)** ont utilisé de l'écorce de pastèque carbonisée activée pour obtenir une capacité d'adsorption de 200 mg/g.
- **Karthika M et al. (2019)** ont transformé des déchets de sagou en adsorbant efficace (87,2 % d'élimination de l'alizarine rouge à faible concentration).
- Enfin, **Toumi K-H et al. (2018)** ont modélisé l'adsorption du bleu de méthylène et du jaune basique 28 sur les grignons d'olive à l'aide de la physique statistique et des théories COSMO-RS, démontrant un comportement d'adsorption stable selon la température.

Tableau 2.5 : Propriétés de quelques adsorbants d'origine végétale

Adsorbant	Adsorbat	Quantité adsorbée (mg/g)	Surface spécifique (m ² /g)	Modification	Référence
<i>Aspergillus oryzae</i> (champignon microscopique)	Violet acide anionique	55	/	/	Hashem et al., 2024
Coque de noyau de pêche	Violet acide anionique	94.92	/	/	Hashem et al., 2024
Palmier doum (<i>Hyphaene thebaica</i>)	Méthyle orange	262.92	33.38	Activé chimiquement (NaOH) et thermiquement (500°C)	Tcheka et al., 2024
Déchets de riz (silica amorphe)	Vert brillant	49	/	Oui	Mondal et al., 2024
	B de méthylène	49			
	Marron réactif	Faible			
Coques de graines de <i>Silybum marianum</i>	Fuchsine basique	97.5%	/	Non	Ahmed et al., 2024
Épi de maïs	Vert de bromocrésol	41.94	903	Fonctionnalisation acide à haute température	Onu et al., 2024
Marc de café/alginat de calcium	Bleu de méthylène	1537	115	Réticulation	Flores et al., 2024
Coquilles d'arachide	B de méthylène	1.86	195	Non	Alabi et al., 2024
	Rouge Congo	1.72			
Coques de palmiste	B de méthylène	1.85	141	Oui	Alabi et al., 2024
	Rouge Congo	1.13			
Bentonite	B de méthylène	1.85	78	Oui	A.H. Alabi et al., 2024
	Rouge Congo	1.81			
<i>Prosopis juliflora</i> (charbon actif)	Rouge Congo	98%	21.897	Thermique et chimique	Deivayanai et al., 2024

2.3.3. Adsorbants naturels d'origine minérale

T. Ngulube et al (2018) ont utilisé la magnésite calcinée pour éliminer le bleu de méthylène, le rouge direct 81, le méthylorange, le cristal violet, d'après cette étude il s'est avéré que les carbonates alcalino-terreux peuvent éliminer efficacement ces colorants grâce à une combinaison de réaction de sorption et de coagulation impliquant Mg^{2+} .

Un nouveau nanocomposite composé d'hydroxyde double lamellaire de magnésium-aluminium (Mg–Al LDH) et d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ainsi que de mélamine (MA) a été préparé par **Ara et Ghafuri, 2024** pour servir en tant qu'adsorbant de colorants textiles tels que la rhodamine B et le bleu de méthylène. La quantité maximale adsorbée de rhodamine est de 1111.103 mg/g à 45 °C et celle de bleu de méthylène est de 232.588 mg/g à 60 °C.

L'argile organique activée avec l'acide sulfurique (STx-1 (Ca^{2+} -montmorillonite, Ca–Mt), utilisée par **A.M. Alanazi et al., 2024** pour éliminer l'éosine jaune des solutions par adsorption, a révélé une augmentation de surface spécifique de 80.1 à 183.2 m²/g ce qui lui confère une capacité d'adsorption allant de 43.5 à 79.3 mg/g. Le modèle cinétique le plus adapté pour ce système est celui de Langmuir.

L'adsorption du rouge Congo par des nanocomposites d'oxyde de magnésium et d'argile de bentonite a été étudiée par **T.E. Rasingwani et al., 2024**. Le taux d'élimination de cet adsorbant a atteint 80% dans des effluents textiles contenant des contaminants et des sels différents.

L'immobilisation des nanoparticules de ZnO sur la surface externe de kaolinite (**Song et al., 2024**), a donné un adsorbant robuste des colorants azoïques qui a été testé sur trois colorants : un monozoïque (Mordant Red 19), un diazoïque (Direct Blue 53) et un triazoïque (Direct Green 1). Son efficacité d'élimination a atteint les 95% de colorant éliminé.

Partie II

Partie pratique

Chapitre 3

Matériels et Méthodes

Chapitre 3 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente l'ensemble des matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette étude consacrée à l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par adsorption sur des biomasses lignocellulosiques. Les adsorbants étudiés sont constitués de pelures d'amande (PA) et de pommes de pin (PP), deux résidus agroforestiers abondants et peu coûteux.

La démarche expérimentale adoptée repose sur deux volets complémentaires :

- La préparation et la caractérisation physico-chimique des adsorbants,
- L'étude expérimentale du processus d'adsorption en système discontinu (mode batch).

La caractérisation des matériaux a été réalisée par différentes techniques analytiques afin de déterminer leurs propriétés structurales, morphologiques et chimiques, et de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption du bleu de méthylène.

Les principales techniques utilisées sont :

- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
- la diffraction des rayons X (DRX),
- la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDX,
- la fluorescence des rayons X (FRX),
- la détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}),
- les mesures de conductivité électrique,

3.1. Préparation des adsorbants et des solutions

3.1.1. Adsorbat : bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM), colorant organique cationique largement utilisé dans les industries textiles et pharmaceutiques, a été choisi comme polluant modèle en raison de sa forte stabilité chimique et de sa résistance à la biodégradation.

Le colorant utilisé dans ce travail est fourni par le laboratoire BIOCHEM et a été utilisé sans purification préalable.

Sa structure chimique correspond au chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium

La figure 3.1 présente la structure chimique du bleu de méthylène.

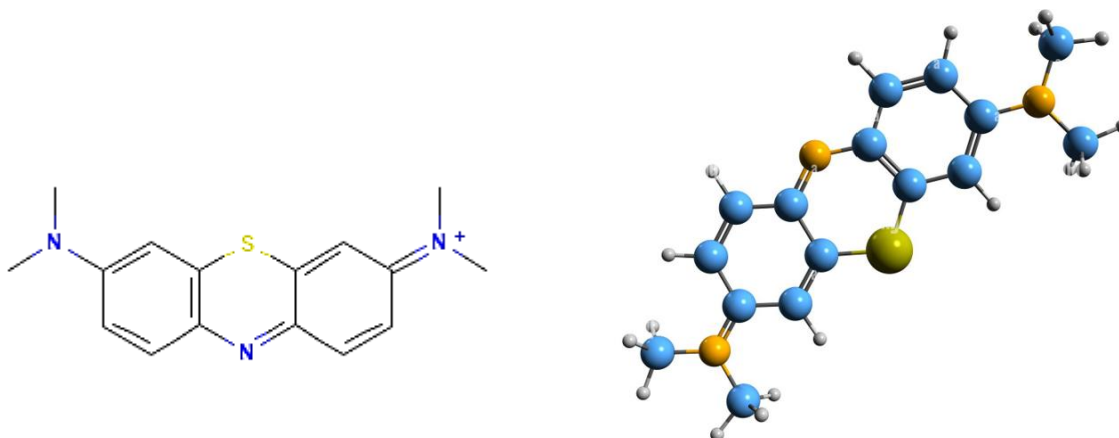


Figure 3.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

Tableau 3.1. Caractéristiques chimiques du bleu de méthylène

Propriété	Valeur
Nom IUPAC	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Formule moléculaire	C ₁₆ H ₁₈ CIN ₃ S
Numéro CAS	61-73-4
Masse molaire	319.85 g/mol
Longueur d'onde maximale	664 nm
Type de colorant	Cationique
pKa	3.8
pH solution aqueuse	3 – 4.5
Couleur	Bleu foncé

Tableau 3.2. Propriétés physiques du bleu de méthylène

Propriété	Valeur
État physique	Solide cristallin
Point de fusion	100–110 °C
Diffusivité	4.7×10^{-6} cm ² /s
Solubilité	≈40 g/L
Taille moléculaire	13–14 Å
Largeur moléculaire	≈9.5 Å
Densité	1 g/cm ³

3.1.2 Préparation des adsorbants

3.1.2.1 Pommès de pin (PP)

Les pommès de pin utilisées dans cette étude ont été collectées dans la région de Lakhdaria (Algérie). Les échantillons ont été préalablement nettoyés afin d'éliminer les impuretés solides telles que les particules de sol et les poussières.

Les échantillons ont été lavés successivement à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, afin d'éliminer les impuretés solubles et les matières organiques superficielles.

Après lavage, les échantillons ont été séchés dans une étuve ventilée à **90 °C pendant 72 heures** afin d'éliminer l'humidité résiduelle et de stabiliser la structure du matériau.

Les pommès de pin séchées ont ensuite été broyées à l'aide d'un broyeur à billes de type **RETSCH EMAX**. La poudre obtenue a été tamisée conformément à la norme AFNOR afin d'obtenir une granulométrie homogène comprise entre **0,315 et 0,5 mm**.

Les échantillons préparés ont été conservés dans des flacons en verre hermétiquement fermés à température ambiante afin d'éviter toute reprise d'humidité.



Figure 3.2 : Pommès de pin et adsorbants à base de pomme de pin.

3.1.2.2. Pelures d'amande

Les pelures d'amande ont été collectées dans la région de Lakhdaria en août 2017, durant la période de récolte.

Les échantillons ont été séchés à l'air libre pendant plusieurs jours afin d'éliminer l'humidité superficielle. Après séchage, les pelures ont été broyées mécaniquement puis tamisées afin d'obtenir une granulométrie comprise entre **1 et 3 mm**.

Les échantillons ont ensuite été lavés à l'eau distillée jusqu'à obtenir une eau de lavage incolore et d'un pH proche de la neutralité ($\text{pH} \approx 6,5$). Cette étape permet d'éliminer les composés solubles susceptibles d'interférer avec les mesures d'adsorption.

Les pelures d'amande ont été séchées dans une étuve à **40 °C pendant 48 heures**, puis conservées dans des récipients hermétiques en verre.



Figure 3.3 Pelures d'amande et adsorbant à base de pelures d'amande

3.1.3 Préparation des solutions

Une solution mère de bleu de méthylène a été préparée en dissolvant une masse connue de colorant solide dans de l'eau distillée.

Les solutions de travail ont été obtenues par dilution de la solution mère afin d'obtenir des concentrations comprises entre : 10 mg/L et 300 mg/L

Toutes les solutions ont été préparées à température ambiante à l'aide d'eau distillée.

Tous les autres produits utilisés ont été fournis par Merck®

3.2. Techniques de caractérisation

3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La morphologie des adsorbants a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type **FEI Quanta 650**.

Cette technique permet d'observer:

- la topographie de surface,
- la distribution des pores,
- La structure morphologique des particules.

Les analyses élémentaires locales ont été réalisées à l'aide d'un détecteur EDX couplé à un microscope électronique.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire FUNDAPL de l'Université de Blida.

3.2.2. Analyse fonctionnelle avec spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer les groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption, fournissant ainsi des informations sur les interactions potentielles avec les polluants. À cette fin, un spectrophotomètre JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S, a été utilisé à une résolution maximale de 8 cm^{-1} pour effectuer des mesures d'absorbance.

Une analyse FTIR a été réalisée en balayant le spectre IR sur la plage de 400 à 4000 cm^{-1} afin d'explorer les caractéristiques de surface de l'adsorbant. Cette analyse a été effectuée au sein de la faculté des sciences appliquées de Bouira.

3.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau. Elle repose sur l'interaction entre les rayons X et les atomes d'un cristal. Lorsque les rayons X traversent un matériau cristallin, ils sont diffractés selon des angles spécifiques, et l'analyse de ces angles et de l'intensité des rayons diffractés permet de déterminer

des informations cruciales sur la structure du cristal. Elle permet également de déterminer la nature cristalline ou amorphe du matériau (Anekwe et al., 2024).

Les spectres de diffraction des PP et des PA ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre (BRUKER aXS) en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, à la température ambiante, pour une gamme de 2θ comprise entre 5 et 80° . Cette analyse a été réalisée au centre de développement des technologies avancées d'Alger.

3.2.4. Analyse par fluorescence FRX

La FRX est une technique analytique quantitative et qualitative utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les atomes de l'échantillon, provoquant l'émission de rayons X caractéristiques de chaque élément présent. Elle est capable d'analyser des éléments allant du béryllium (Be) à l'uranium (U), couvrant ainsi une large gamme d'éléments, du plus léger au plus lourd (Marguí et al., 2022).

La FRX repose sur l'excitation des atomes de l'échantillon par des photons de rayons X à haute ou à basse énergie. Lorsque les rayons X incidentes, à énergie suffisante, interagissent avec les atomes, les électrons des couches internes sont ionisés ou promus à des niveaux d'énergie plus élevés. Cette excitation déstabilise les atomes et, lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental, ils émettent des rayons X caractéristiques des éléments spécifiques présents dans l'échantillon (Bilo et al., 2024).

L'analyse a été effectuée à l'aide du spectromètre *Panalytical epsilon3-XL*, un appareil permettant la détection aussi bien des métaux que de certains éléments non métalliques. Les masses des échantillons de poudre de pommes de pin (PP) analysées étaient de 0,92 g avant adsorption et de 0,83 g après adsorption. Pour les pelures d'amande (PA), les masses étaient respectivement de 1,50 g avant l'adsorption et de 0,98 g après. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida.

3.2.5. Conductivité électrique

La conductivité des adsorbants a été mesurée selon la méthode décrite par Ahmedna et al. (2000). Un gramme (1 g) d'adsorbant a été ajouté à 100 ml d'eau bidistillée. Ce mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 20 min. La conductivité électrique est mesurée à l'aide d'un conductimètre HANA Edge multiparamétrique.

3.2.6. Point de charge nulle

Pour élucider le rôle de la charge portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, le point isoélectrique (pH_{PZC}) des pelures d'amande et de pommes de pin a été déterminé afin d'obtenir la charge de surface de ces adsorbants. Celui-ci correspond à la valeur du pH du milieu pour laquelle la somme des charges positives et négatives à la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très significatif dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas pour les biomasses. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des tests de pH ont été réalisés selon une méthode simple et rapide (Ben Ali et al., 2016 ; N. [Maaloul et al., 2017](#) ; [Zarghami et al., 2016](#)).

La méthode consiste à introduire 50 cm³ d'une solution de NaCl à 0,01 M dans des flacons hermétiquement fermés, puis à ajuster le pH de chacun dans une plage de 2 à 12 à l'aide de solutions concentrées de NaOH ou de HCl. Ensuite, 0,15 g d'adsorbant est ajouté à chaque flacon. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante à température ambiante (23 °C) pendant 48 heures, afin de mesurer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intersecte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

3.2.7. Stabilité du pH

La stabilité du pH en fonction du temps a été étudiée. Le test est réalisé en prenant un bécher contenant 50 ml d'eau bidistillée à pH 6,88, dans lequel une masse de 0,1 g d'adsorbant est introduite.

Le mélange est soumis à une agitation magnétique à 500 tr/min et à 23 °C pendant 4 heures. Le tracé de la courbe du pH en fonction du temps permet de prédire si les adsorbants libèrent ou non des protons en solution.

3.2.8. Densité

La densité apparente des deux biomatériaux est déterminée par la pesée d'une masse d'adsorbant et la mesure de son volume à l'aide d'une éprouvette graduée. La densité apparente (ou masse volumique) est calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Avec ρ : densité apparente de l'adsorbant en g/ml, m : masse de l'adsorbant en g, v : volume de l'adsorbant en mL.

La densité réelle des adsorbants est déterminée par la méthode du pycnomètre à eau. On pèse d'abord le pycnomètre vide (m_0), on ajoute la masse de l'adsorbant, on pèse à nouveau (m_1), puis on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée et on pèse la masse de l'ensemble (m_2). On pèse également le pycnomètre rempli d'eau distillée (m_3).

La densité réelle est calculée en utilisant la relation suivante :

$$d = \frac{m_1 - m_0}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} \quad (2)$$

La porosité approximative peut être déterminée en utilisant les deux densités comme suit :

$$\text{Porosité (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{apparente}}}{\rho_{\text{réelle}}}\right) * 100 \quad (3)$$

3.3. Étude de l'adsorption

L'efficacité des systèmes d'adsorption dépend non seulement des propriétés du matériau adsorbant, mais aussi de la nature des interactions entre les molécules adsorbées et la surface, ainsi que celles entre les molécules d'adsorbat. Également, elle dépend de la température et de certaines conditions opératoires, telles que la concentration de l'adsorbat, la dose d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation de la solution, le temps de contact et la granulométrie de l'adsorbant. En effet, cette partie est d'abord consacrée à l'étude paramétrique de l'adsorption.

Dans un second temps, l'analyse cinétique de l'adsorption sera abordée au moyen des principaux modèles décrivant ses dynamiques. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre seront discutés en détail, ainsi que des approches plus avancées telles que le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces modèles offrent des outils mathématiques puissants pour comprendre et prédire les comportements d'adsorption dans des systèmes réels.

Les isothermes d'adsorption nous permettent de modéliser le comportement des adsorbats à l'équilibre. Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur les modèles classiques tels que ceux de Langmuir et de Freundlich. Nous allons également aborder ceux de Temkin et d'Elovich.

3.3.1. Test d'adsorption

L'expérience en lot a été réalisée à température ambiante (environ 23 °C) et la procédure expérimentale était la suivante : un volume de 250 ml de solutions de BM à différentes

concentrations initiales (C_0) a été introduit dans des béchers de 400 ml. La quantité d'adsorbant définie est ensuite ajoutée aux solutions de BM. Ce dernier est initialement agité à 1000 tr/min (agitation magnétique), et des échantillons de 0,5 ml sont prélevés à des intervalles de temps définis (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 et 300 min).

Les solutions collectées sont ensuite diluées et analysées au spectrophotomètre UV-visible à 664 nm pour évaluer la concentration de BM restante au moment de l'échantillonnage, en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement déterminée.

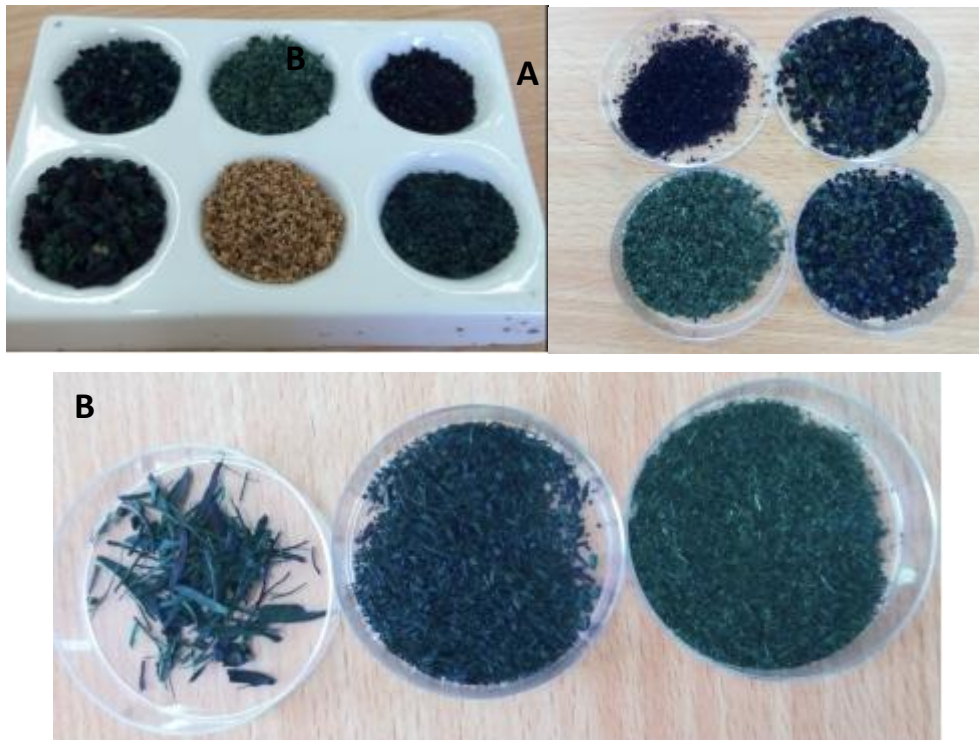


Figure 3.4 Adsorbants chargés de colorants, pelures d'amande (A), pomme de pin (B)

La quantité de BM adsorbée est calculée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times v \quad (3)$$

Où C_0 est la concentration initiale de BM (mg.L^{-1}),

C_t est la concentration de BM au temps t d'échantillonnage.

v est le volume de la solution (L)

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

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (4)$$

C'est la concentration de BM au temps d'équilibre.

Le pourcentage d'élimination est calculé en utilisant l'équation (3) :

$$\% \text{ d'élimination} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (5)$$

3.3.2 Etude de la bioadsorption

Les expériences d'adsorption du BM sur les PP et les PA sont menées en mode batch. Différents paramètres influençant le processus d'adsorption, tels que le pH, le temps de contact, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale, ont été étudiés.

a. pH

L'étude de l'effet du pH est essentielle dans les procédés d'adsorption car ce paramètre influence :

- La charge de surface de l'adsorbant, modifiant ses propriétés électrostatiques en fonction du point de charge zéro (pH_{pzc}).
- La forme chimique (spéciation) de l'adsorbat peut varier selon le pH (ionisée, neutre, etc.).
- Les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et le polluant influencent directement l'efficacité d'adsorption.
- L'optimisation des conditions de traitement, en identifiant le pH optimal pour maximiser la capacité d'adsorption.
- L'adaptation du procédé à des eaux réelles, dont le pH peut varier selon l'origine (eaux usées, eaux naturelles, etc.).

Le pH influence à la fois la chimie de surface de l'adsorbant et la forme du polluant. Son étude permet d'améliorer l'efficacité, de comprendre les mécanismes en jeu et d'adapter le procédé aux conditions réelles.

L'optimisation du pH a été réalisée dans une gamme de pH de 2,5 à 10,4, en mettant en contact 0,5 g d'adsorbant avec 100 ml de solution de bleu de méthylène à 10 mg/L, à température ambiante, pendant 60 min, sous agitation à 700 tr/min. L'ajustement du pH a été effectué par l'ajout de NaOH ou de HCl concentrés, afin de ne pas modifier le volume de la solution. La mesure du pH est assurée en utilisant un pH-mètre de type HANNA Edge multifonction.

b. Effet de la dose de l'adsorbant

Afin de déterminer la dose optimale du bioadsorbant, une série de masses du support variant entre 1 et 8 g/L est introduite dans 50 ml de solution de BM à 20 mg/L pendant 60 min sous agitation à 700 tr/min.

c. Temps de contact et concentration initiale du MB

Le temps de contact est déterminé à différentes concentrations de BM, en fonction de la masse du bioadsorbant et du pH optimal. Pour les PP, les concentrations utilisées sont de 40, 70, 100, 160 et 190 mg/L, avec un temps de contact de 60 min et une agitation de 700 tr/min.

Pour les PA, les concentrations utilisées sont de 10, 70, 130 et 190 mg/L, pour un temps de contact de 60 min, sous une agitation de 700 tr/min.

d. Effet de l'agitation

L'agitation est un facteur clé du processus d'adsorption, influençant directement les performances et la cinétique du traitement. Elle présente plusieurs **intérêts pratiques** :

- **Amélioration du transfert de masse** : L'agitation réduit la résistance à la diffusion externe en perturbant la couche limite autour des particules d'adsorbant, facilitant ainsi l'accès des polluants aux sites actifs (Ho & McKay, 1999).
- **Optimisation du contact adsorbant-adsorbant** : Elle assure un mélange homogène, ce qui augmente la fréquence de collision entre les molécules à adsorber et les surfaces disponibles (Garg et al., 2004).
- **Accélération de la cinétique d'adsorption** : une agitation suffisante permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre d'adsorption (Hameed et al., 2008).
- **Prévention de la sédimentation des particules** : Elle maintient les adsorbants en suspension, ce qui évite la perte de surface active due à la décantation (Gupta & Ali, 2001).

Une agitation excessive peut toutefois endommager les adsorbants ou provoquer la désorption (Foo & Hameed, 2010). Il est donc crucial d'ajuster la vitesse d'agitation de manière optimale selon le système étudié

L'effet de l'agitation est réalisé en faisant varier la vitesse d'agitation de la solution de MB entre 300 et 1100 tr/min, dans les conditions optimales déjà déterminées, pendant 60 min afin d'assurer l'état d'équilibre pour les concentrations élevées. La concentration initiale de la solution du BM est de 20 mg/L.

e. Isothermes d'adsorption

Inversement, l'analyse des isothermes d'adsorption s'avère importante pour comprendre et optimiser les procédés de traitement par adsorption. Elle permet notamment de déterminer. Les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, par exemple physiques ou chimiques; b. surface de l'adsorbant, c'est-à-dire la quantité maximale qu'un adsorbant peut retirer du polluant, l'homogénéité ou l'hétérogénéité des roches d'adsorption, l'adsorption d'une couche ou de plusieurs couches; valeurs des paramètres opératoires, tels que la concentration initiale, la quantité d'adsorbant et le temps de contact; modèle d'évaluation des systèmes moyennant des modèles mathématiques Langmuir, Freundlich, etc., utile à la dimension des unités; comparer différents types d'adsorbants pour choisir le plus efficace pour un polluant donné.

Dans le but d'étudier les isothermes d'adsorption, des volumes de 50 mL de solutions de bleu de méthylène (BM), aux concentrations comprises entre 10 et 300 mg/L, ont été préparés dans des conditions optimales de pH, de masse d'adsorbant et de vitesse d'agitation, aux températures de 20 °C et 40 °C.

Chapitre 4

Caractérisation physico- chimique, structurale et morphologique des adsorbants

Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des adsorbants

La performance d'un matériau adsorbant dépend directement de sa structure, de sa composition chimique et de ses propriétés de surface. Une caractérisation approfondie est donc indispensable afin d'établir la relation entre les propriétés physico-chimiques des biomasses étudiées, pelures d'amande (PA) et pommes de pin (PP), et leur capacité d'adsorption du bleu de méthylène (BM).

Dans ce chapitre, une analyse multi-technique a été réalisée, comprenant :

- Conductivité électrique,
- Densité et porosité,
- Spectroscopie FTIR,
- Diffraction des rayons X (DRX),
- Fluorescence X (FRX),
- Analyse EDX,
- Microscopie électronique à balayage (MEB),
- Détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}),
- Etude du gonflement et stabilité du pH.

L'objectif est d'identifier les paramètres structuraux et chimiques responsables des différences de performance observées entre les deux adsorbants.

4.1. Caractérisation physico-chimique

4.1.1. Conductivité électrique

La conductivité de l'eau bidistillée utilisée comme milieu de référence est de $1,994 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Après mise en contact avec les adsorbants, les valeurs mesurées sont :

- **PP : $11,41 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$**
- **PA : $13,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$**

L'augmentation observée par rapport à l'eau pure reste modérée, ce qui traduit une libération limitée d'espèces ioniques dans le milieu aqueux.

Ces faibles valeurs de conductivité indiquent que la matrice lignocellulosique des deux biomasses présente une bonne stabilité chimique en solution aqueuse. En effet, une forte dégradation structurale ou une hydrolyse importante des constituants (cellulose, hémicellulose, lignine) aurait conduit à une libération massive d'ions et donc à une conductivité nettement plus élevée.

La légère différence observée entre PA et PP peut être attribuée :

- à une fraction amorphe plus développée dans les PA,
- à une accessibilité plus grande des groupements polaires,
- à une interaction eau–matrice plus prononcée (cohérente avec la propriété de gonflement des PA).

Ainsi, la conductivité mesurée confirme que les matériaux conservent leur intégrité structurale lors du contact avec l'eau.

Les analyses FRX montrent la présence d'éléments minéraux tels que Ca, K, Fe, Si et Al dans les deux biomasses. Cependant, la conductivité relativement faible après immersion suggère que :

- ces éléments sont majoritairement intégrés dans la matrice solide,
- ils ne sont pas facilement solubilisés,
- la lixiviation minérale reste limitée.

Cela confirme que la contribution des espèces minérales dissoutes à la conductivité globale est faible. Les ions présents en solution proviennent probablement :

- d'une ionisation partielle des groupements carboxyles et hydroxyles,
- d'une faible fraction d'ions échangeables superficiels.

Cette faible lixiviation est un indicateur favorable pour une application en traitement des eaux, car elle limite le relargage secondaire de contaminants.

Si l'adsorption du bleu de méthylène reposait principalement sur un mécanisme d'échange ionique massif ou sur une forte dissociation des groupements ionisables, une conductivité nettement plus élevée serait attendue.

Or, les valeurs mesurées indiquent :

- une dissociation limitée des fonctions de surface,
- une contribution modérée des interactions purement électrostatiques.

Cela suggère que l'adsorption du BM ne repose pas exclusivement sur un mécanisme ionique, mais implique également :

- des interactions π - π entre la lignine et les cycles aromatiques du BM,
- des liaisons hydrogène,
- des interactions de Van der Waals,
- éventuellement un remplissage de pores.

Ainsi, les résultats de conductivité viennent renforcer l'hypothèse d'un mécanisme multi-interactionnel, particulièrement pour les pelures d'amande, où le gonflement structural joue un rôle déterminant.

4.1.2. Densité et porosité

La porosité totale a été déterminée selon :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{réelle}}{\rho_{app}} \quad (1)$$

où ρ_{app} est la densité apparente et $\rho_{réelle}$ la densité vraie.

Tableau 4.1. Propriétés physiques des adsorbants

Matériau	Densité apparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Densité réelle ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosité totale (%)
PA	$0,204 \pm 0,005$	$0,628 \pm 0,010$	67,5
PP	$0,290 \pm 0,006$	$0,893 \pm 0,015$	67,5

Bien que la porosité globale soit identique (~68 %), la densité réelle plus élevée des PP indique :

- une matrice plus compacte,
- une fraction lignine plus importante,
- une rigidité structurale supérieure.

Les PA présentent :

- une structure plus fibreuse,
- une fraction amorphe probablement plus élevée,
- une meilleure accessibilité des sites actifs.

La porosité totale n'est pas le seul paramètre déterminant : l'architecture hiérarchique des pores et la chimie de surface jouent un rôle majeur

4.2. Analyse structurale

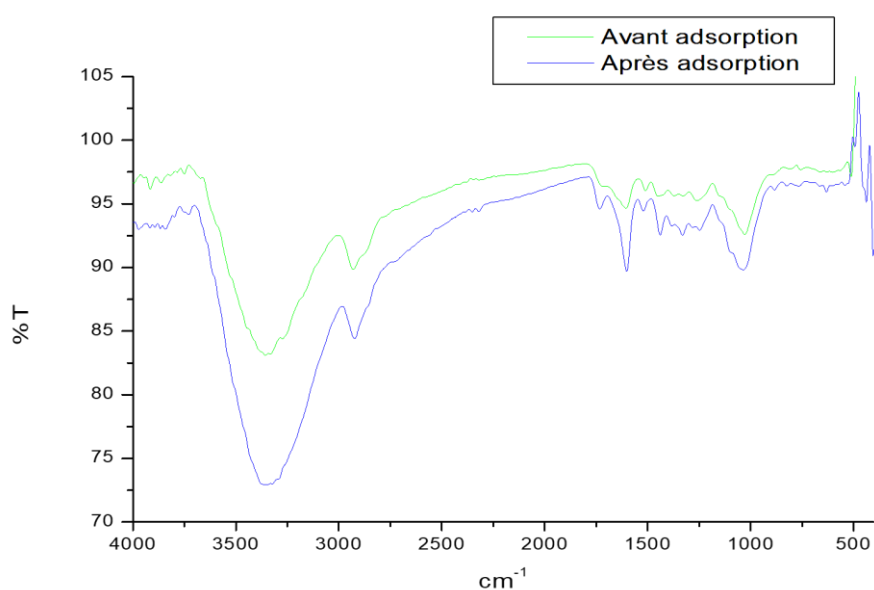
4.2. 1. Spectroscopie FTIR

a) Pomme de pin

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), caractérisant les PP avant et après adsorption du bleu de méthylène, obtenu est utilisé pour identifier les groupes fonctionnels dans le solide ainsi que les interactions entre ces groupes fonctionnels et le bleu de méthylène fixé sur la surface du matériau (figure 4.1). Les pics caractérisant le matériau sont regroupés dans le tableau 4.2. Initialement l'adsorbant ne contient pas d'azote (voir l'analyse par EDX) ce qui signifie que les bandes vers 1510 et 1261.2 avant adsorption sont dues à l'étirement de la vibration de C=C aromatiques dans les anneaux aromatiques des lignines et à l'étirement des groupements C-O des acides carboxyliques respectivement. Après adsorption de bleu de méthylène on remarque que l'intensité de ces deux pics a augmenté et décalé à 1520 et 1247.7 indiquant la fixation de nouveaux groupements sur la surface de l'adsorbant tel que C-N des groupements amide III existant dans la structure du bleu de méthylène.

Tableau 4.2 : Piques représentatives trouvés par l'analyse FTIR des PP avant et après adsorption du BM.

Pic	Avant cm^{-1}	Après cm^{-1}	Groupe fonctionnel	Référence
1	1029.8	1035.6	C-O-C ou O-H et des polysaccharides	(Sakr et al., 2017, Pholosi et al., 2013)
2	1261.2	1247.7	Elongation des groupes C-O de l'acide carboxylique, C-N des groupements amide ou amine Amide III	(Gunasundari et al., 2017 ; Kupeta et al., 2018 ; Blazquez et al., 2012)
3	1371.1	1330	C-O dans les structures O-C=O	(Blazquez et al., 2012)
4	1450.2	1438	C-O dans les groupes carboxyliques	(Blazquez et al., 2012)
5	1510.0	1520	C=C dans les anneaux aromatiques des lignines, C-N ou N-H des protéines	(Kupeta et al., 2018 – Boudrahem et al., 2015)
6	1604.5	1602.55	Déformation de la vibration C=O	(Debnath et al., 2016 ; Almendrous et al., 2015)
7	2929.3	2923.55	C-H du Groupement CH_2	(Ofomoja et al., 2014)
8	3355.53	3357.46	Groupements O-H	(Ofomoja et al., 2014)

**Figure 4.1.** Spectre infrarouge des pommes de pin avant et après adsorption de BM

b) Pelures d'amande

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des pelures d'amande, montré en Figure 4.2, présente plusieurs pics d'absorption, observés autour de 3338,17, 2921,63, 1606,41, 1438,63, 1332,57, 1251,57 et 1029,8 cm^{-1} , indiquant que de nombreux groupes fonctionnels de l'adsorbant peuvent être impliqués dans l'adsorption. La large bande autour de 3338,17 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement des groupes (O-H) et (N-H) (Tural et al., 2017 ; Suyog et al., 2018), décalée à 3355,53 cm^{-1} après adsorption.

L'étirement C-H dans les structures aliphatiques apparaît entre 2950 et 2800 cm^{-1} . Par conséquent, le pic observé autour de 2921,63 cm^{-1} pourrait représenter la vibration d'étirement C-H aromatique et aliphatique (Dawood et al., 2017, Blazquez et al., 2012 ; Kupeta et al., 2018), décalée à 2923,56 cm^{-1} après adsorption.

La bande à 1606,41 cm^{-1} suggère la présence de vibration d'étirement (C=O) et de flexion NH_2 (Elbariji et al., 2006 ; Suyog et al., 2018), décalée à 1598,7 cm^{-1} après adsorption. Selon Li et col et Imamura et col (Li et al., 2011 ; Imamura et al., 2002), cette bande (1598,7 cm^{-1}) peut être liée à l'étirement de $-\text{C}=\text{C}-$ et $-\text{C}=\text{N}-$ dans les polyhétérocycles. Cette dernière et la bande autour de 1332 cm^{-1} correspondant à l'étirement $-\text{C}-\text{N}-$ ont été fortement détectées, suggérant que les moments de transition de l'étirement $-\text{C}=\text{C}-$ et $-\text{C}=\text{N}-$ sont orientés perpendiculairement à la surface des pelures d'amande (Imamura et al., 2002 ; Obakeng et al., 2023 ; Alver et al., 2020).

Le pic à 1438,64 cm^{-1} est attribué au C-O dans les groupes carboxyles (Erfani et al., 2017). Certains pics dans la plage de 1370–1310 cm^{-1} sont difficiles à attribuer mais pourraient correspondre à l'étirement C-O dans les structures $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, à la vibration de déformation des groupes hydroxyles de surface, ainsi qu'à C-N des amides ou même à la déformation des liaisons C-H (Blazquez et al., 2012, Najaa et al., 2005).

Le pic au nombre d'onde 1251 cm^{-1} déplacé vers 1286 cm^{-1} est attribué aux groupes d'étirement C-O provenant de l'acide carboxylique ou dus au couplage de la bande d'étirement de C-N et de la bande de flexion de N-H (Debnath et al., 2016 ; Choudhary et al., 2017 ; Martinez et al., 2006).

Enfin, le pic à 1030 cm^{-1} peut être causé par les liaisons alcooliques C-O et les liaisons C-N (Kanakarajua et al., 2018 ; Liang et al., 2010). Cela indique clairement que les groupes

fonctionnels, y compris les groupes carboxyles et hydroxyles, contribuent à l'adsorption du bleu de méthylène sur les sites de liaison.

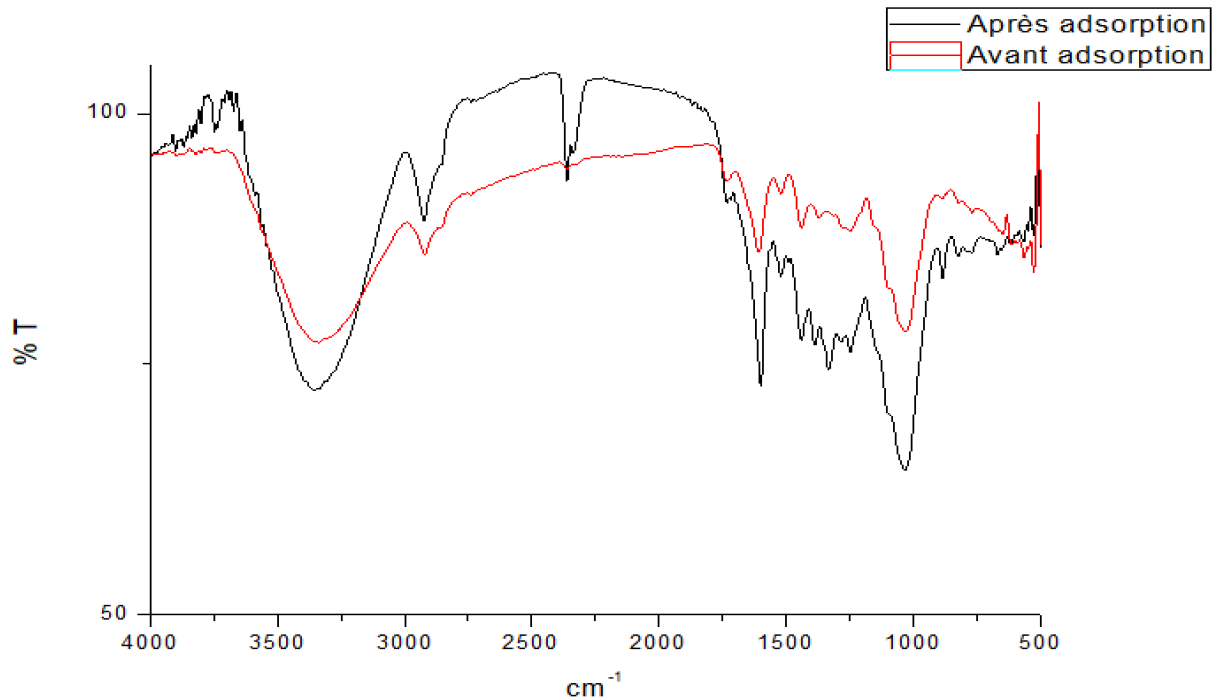


Figure 4.2. Spectre infrarouge avant et après adsorption des pelures d'amande

Après adsorption du BM, des décalages spectraux significatifs sont observés, notamment dans les régions :

- 1500–1600 cm^{-1} (structures aromatiques),
- 1200–1300 cm^{-1} (C–O / C–N),
- 3300 cm^{-1} (–OH).

Ces déplacements traduisent :

- une interaction π – π entre la lignine et le système aromatique du BM,
- des liaisons hydrogène,
- une perturbation électronique locale des groupements fonctionnels.

L'adsorption est donc de nature multi-interactionnelle, impliquant physisorption et chimisorption partielle.

Tableau 4.3 : Groupes fonctionnels obtenus par analyse infrarouge des PA

Pic	v avant	v après	Groupes fonctionnels	Références
1	3338,18	3355,53	Vibration d'étirement des liaisons O-H et NH	(Tural et al., 2017 ; Suyog et al., 2018)
2	2921,63	2923,56	C-H aliphatique et aromatique	(Dawood et al., 2017, Blazquez et al., 2012 ; Kupeta et al., 2018)
3	1606,41	1598,7	C=O dans les groupes carboxyliques , étirement et déformation des groupements NH ₂ , -C=C- et -C=N-	(Li et al., 2011; Imamura et al., 2002)
4	1438,64	1438,63	COO ⁻ , C=O	(Erfani et al., 2017)
5	/	1332,57	COO ⁻ , C-H _n , -C-N-	(Blazquez et al., 2012, Najaa et al., 2005)
6	1251,57	1286,29	C-O-R, C-N and N-H	(Martinez et al., 2006)
7	1029,8	1031,73	Fort étirement alcoolique C-O-H	(Kanakarajua et al., 2018 ; Liang et al., 2010)

4.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'évaluer l'organisation structurale des adsorbants et de déterminer le degré de cristallinité de leur matrice lignocellulosique.

Les diffractogrammes obtenus pour les pelures d'amande (PA) et les pommes de pin (PP) présentent des pics caractéristiques d'une structure semi-cristalline, typique des biomasses lignocellulosiques.

4.2.2.1. Structure cristalline de la cellulose

Un pic intense est observé autour de $2\theta \approx 22^\circ$, correspondant au plan cristallographique (002) de la cellulose I. Ce pic est associé à l'empilement ordonné des chaînes glucidiques dans les microfibrilles cellulosiques.

Un second signal plus diffus est généralement visible vers $2\theta \approx 18^\circ$, attribué à la fraction amorphe (I_{am}), résultant principalement :

- de l'hémicellulose,
- de la lignine,
- des régions désordonnées de la cellulose.

La coexistence de ces deux contributions confirme que les deux matériaux présentent une organisation hybride composée :

- d'une phase cristalline (cellulose ordonnée),
- d'une phase amorphe (lignine + hémicellulose).

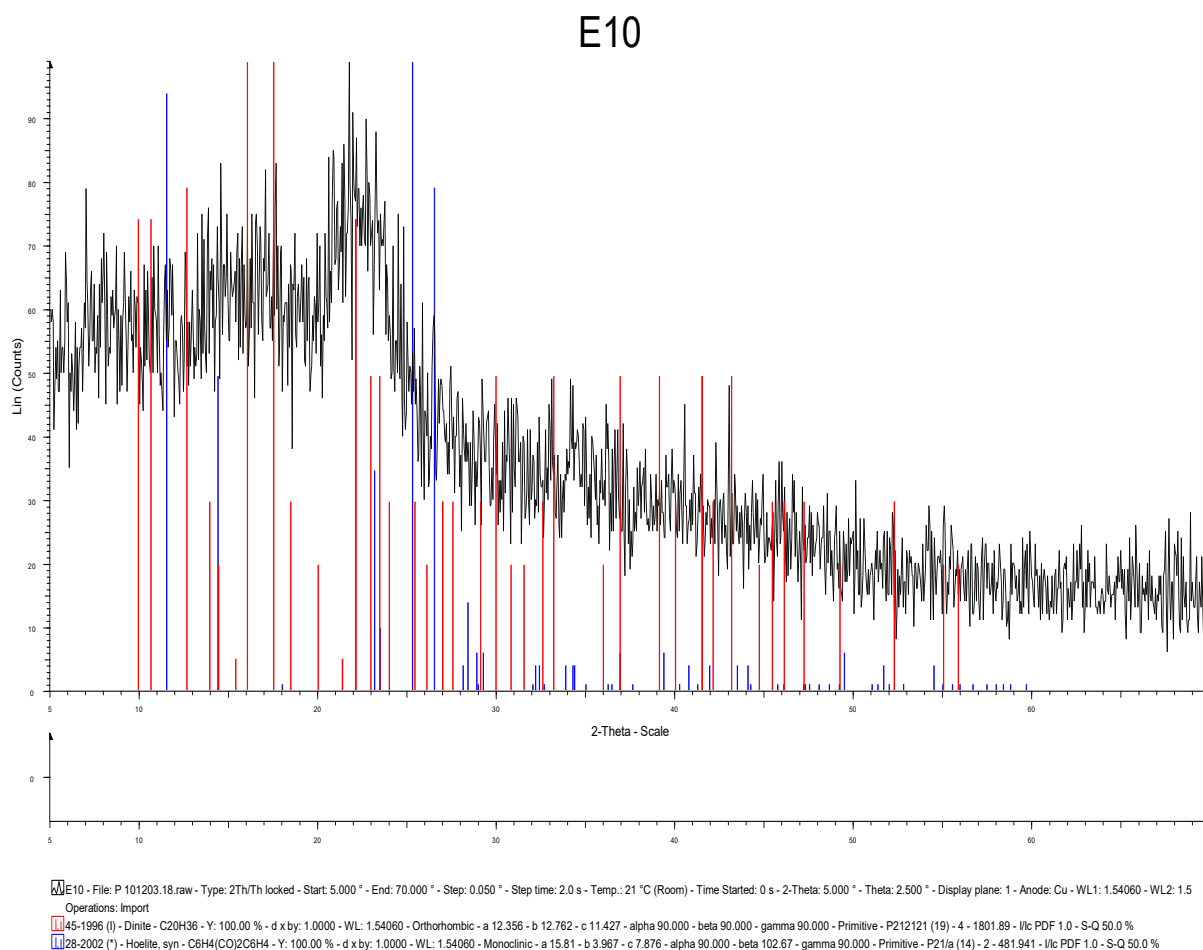


Figure 4.3 Spectre DRX des pommes de pin

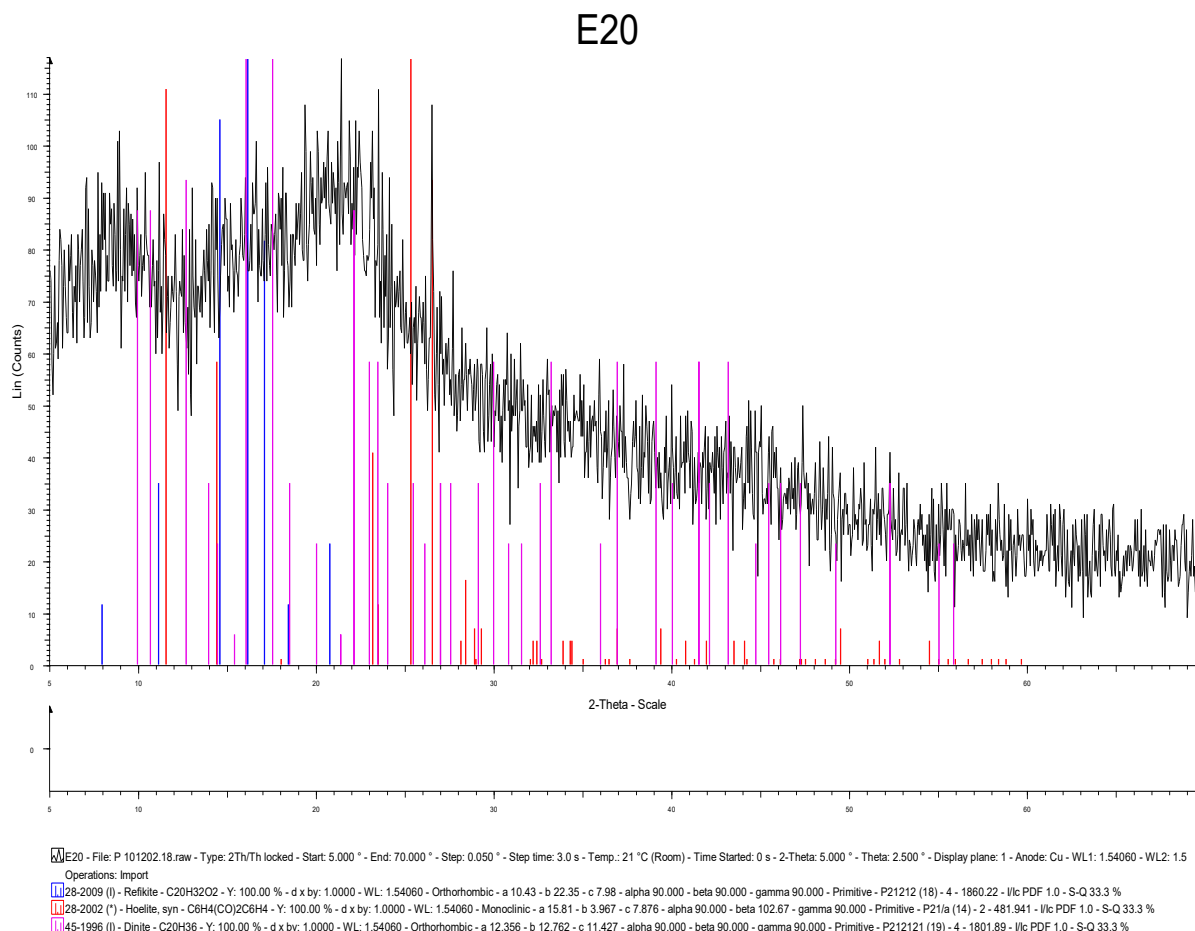


Figure 4.4 Spectre DRX des pelures d'amande.

4.2.2.2. Indice de cristallinité (CrI)

Le degré de cristallinité peut être estimé à l'aide de la méthode de Segal :

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

où :

- I_{002} est l'intensité du pic principal ($\approx 22^\circ$),
- I_{am} est l'intensité minimale dans la région amorphe ($\approx 18^\circ$).

Même si les valeurs numériques exactes ne sont pas calculées ici, l'analyse qualitative des diffractogrammes suggère :

- une cristallinité modérée pour les PP,
- une fraction amorphe légèrement plus importante pour les PA.

4.2.2.3. Implications structurales sur l'adsorption

Le degré de cristallinité influence directement les propriétés d'adsorption :

a) Région cristalline

La cellulose cristalline présente :

- une organisation compacte,
- un réseau dense de liaisons hydrogène intramoléculaires,
- une faible accessibilité des groupements internes.

Ces zones contribuent peu à l'adsorption directe en raison de leur faible perméabilité.

b) Région amorphe

Les régions amorphes :

- possèdent une structure moins ordonnée,
- présentent une mobilité moléculaire plus importante,
- exposent davantage de groupements hydroxyles et carboxyles.

Elles constituent donc les principales zones actives pour :

- l'interaction électrostatique,
- les liaisons hydrogène,
- l'adsorption par remplissage de pores.

Ainsi, une fraction amorphe plus importante favorise généralement une meilleure performance d'adsorption.

4.2.2.4. Comparaison entre PA et PP

Les pelures d'amande semblent présenter :

- une intensité relative plus faible du pic cristallin,
- une contribution amorphe plus marquée.

Cela est cohérent avec :

- leur capacité de gonflement observée,
- leur meilleure accessibilité de surface,
- leur performance d'adsorption supérieure.

Les pommes de pin, présentant une cristallinité légèrement plus élevée, montrent :

- une structure plus rigide,
- une moindre flexibilité matricielle,
- une diffusion intraparticulaire potentiellement plus limitée.

4.2.2.5. Nature des phases minérales secondaires

La présence éventuelle de faibles pics secondaires peut être associée à :

- des oxydes minéraux (CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃),
- des traces de composés organiques cristallisés.

Ces phases minérales peuvent contribuer :

- à des interactions électrostatiques locales,
- à des phénomènes d'échange ionique partiel.

Cependant, leur contribution reste secondaire par rapport à la matrice lignocellulosique dominante.

L'analyse DRX confirme que :

- les zones amorphes sont les principales responsables de l'adsorption,
- la cristallinité modérée maintient la stabilité mécanique du matériau,
- la combinaison cristallin/amorphe permet un compromis optimal entre rigidité structurale et accessibilité des sites actifs.

Ainsi, la performance supérieure des pelures d'amande peut être attribuée à :

- une fraction amorphe plus développée,
- une meilleure flexibilité structurale,
- une diffusion intraparticulaire facilitée.

4.3. Composition chimique élémentaire

4.3.1. Fluorescence X (FRX)

a) Pomme de pin

Les analyses chimiques des PP par fluorescence montrent la présence de différents éléments. L'élément essentiel obtenu est le calcium (tableau IV.3) qui est donné en % (particule/100), tandis que les autres éléments sont donnés en ppm et ne représentent que des quantités négligeables par rapport au calcium. L'oxygène, l'azote et le carbone ne sont pas détectés par l'appareil utilisé d'où la nécessité d'une analyse EDX.

La figure IV.5 montre le spectre obtenu par analyse FRX des PP avant adsorption. Selon le tableau IV.4, on remarque la présence d'une quantité très élevée de calcium dans la constitution des PP par rapport aux autres éléments. On remarque également la présence d'autres éléments tels que : Al, Si, P, Fe, en quantités importantes par rapport aux constituants : S, K, Ti, Mn, Ce, Cl, Sr, Zn. Ces atomes peuvent être liés aux groupements hydroxyles, carbonyles et carboxyles qui sont des formes organiques d'oxygène.

Après adsorption du BM (figure IV.6), on remarque une augmentation considérable du soufre, et du chlore dans la composition des adsorbants, ce qui confirme l'adsorption du colorant. D'autres éléments en traces sont présents avant et après adsorption, ceci peut être dû aux impuretés accumulées lors du séchage à l'air libre de l'adsorbant chargé de colorant ou lors de la manipulation de l'adsorbant brut, des impuretés peuvent également exister dans le colorant utilisé.

Une variation ponctuelle de la teneur en aluminium a été observée après adsorption du bleu de méthylène dans l'analyse FRX. Toutefois, cette modification ne peut être corrélée ni à la composition chimique du colorant, qui ne contient pas d'aluminium, ni aux résultats obtenus par analyse EDX, où cet élément n'est pas détecté de manière significative en surface après adsorption. Cette divergence suggère que la variation observée pourrait résulter d'un artefact analytique, notamment un effet de matrice, un bruit de fond instrumental ou une contamination lors de la préparation des échantillons (support d'analyse, manipulation, broyage).

Compte tenu de l'absence de cohérence inter-technique et de l'impossibilité de relier cette variation à un mécanisme physico-chimique plausible, l'aluminium n'a pas été retenu dans l'interprétation mécanistique de l'adsorption. L'analyse et la discussion ont donc été centrées sur les éléments directement liés au processus d'adsorption du bleu de méthylène, notamment

le soufre et le chlore, dont l'augmentation est cohérente avec la structure du colorant et confirmée par les autres techniques de caractérisation

Tableau 4.4 : Composition chimique des PP obtenue par FRX avant et après adsorption.

Elément	Avant adsorption (ppm)	Après adsorption (ppm)	Elément	Avant adsorption (ppm)	Après adsorption (ppm)
Al	1754.4	2250.1	Fe	6350.7	2289.6
Si	5152.7	5676	Cu	47.3	51.8
P	1432.5	1539.6	Zn	102.9	100
S	597.1	2030	Sr	52.1	34.3
Cl	504	1483.5	Sn	0	60
K	768.8	480.6	Eu	19.8	0
Ca	2.313%	1.845%	Re	3.8	2.9
Ti	598.9	282.3	Pb	25	10.9
Cr	66.2	33.8	As	2	1.3
Mn	183.6	86.7	V	5.6	0
Br	18.4	14.4			

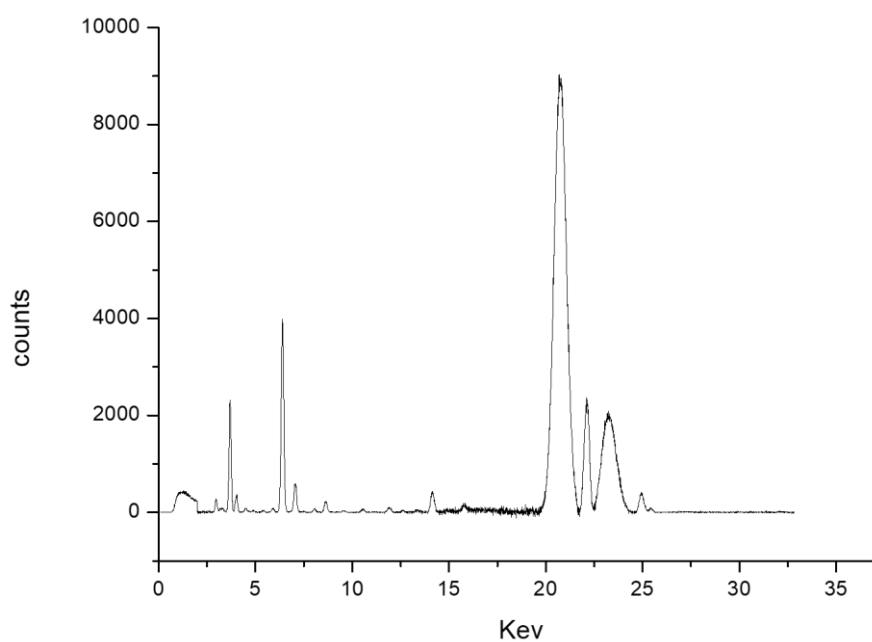


Figure 4.5 Spectre FRX pour les PP : avant adsorption

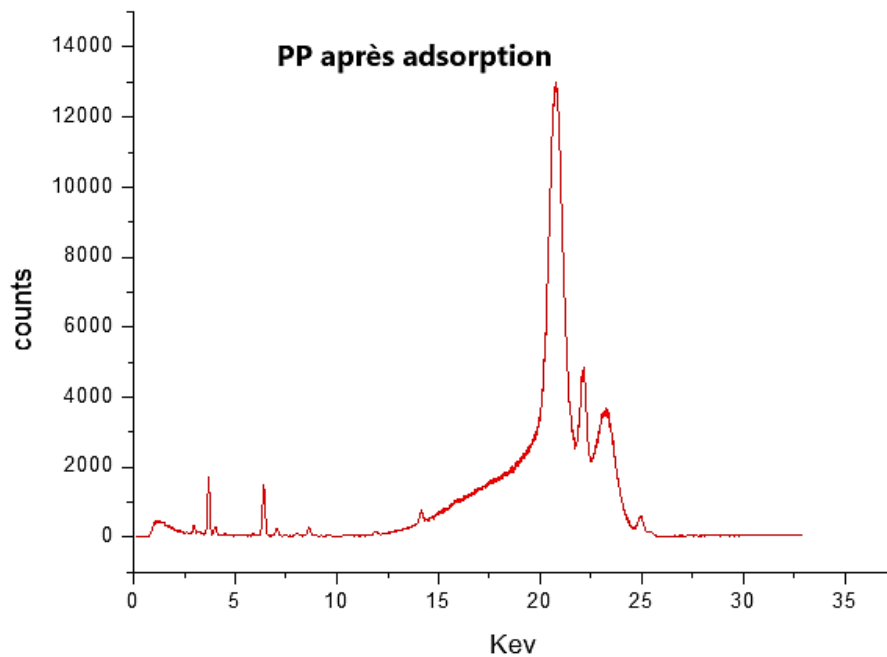


Figure 4.6 Spectre FRX pour les PP : après adsorption.

b) Pelures d'amande

La composition des PA brutes et chargées de colorant est donnée dans le tableau 4.5 :

Cette composition est similaire à celle des PP, la différence est dans la concentration des éléments. On remarque que les PA contiennent moins d'aluminium, de phosphore et de silicium et beaucoup plus de potassium. Cependant, les PP sont plus riches en fer. Quant à l'élément majoritaire c'est le calcium toujours.

Tout comme dans les PP, la concentration du soufre et du chlore dans les PA après adsorption augmente remarquablement ce qui confirme l'adsorption du colorant.

L'augmentation de la concentration du calcium après adsorption est dû probablement à l'adsorption des cations Ca^{2+} existants dans l'eau distillée quand le distillateur n'est pas nettoyé périodiquement, ce qui résulte l'entraînement du calcaire par l'eau distillée dans les recepions.

Tableau 4.5 : Composition chimique des PA brutes et épuisés obtenue par analyse FRX

Elément	Avant adsorption (ppm)	Après adsorption (ppm)	Elément	Avant adsorption (ppm)	Après adsorption (ppm)
Al	174.6	36	Ti	151.7	90.8
Si	1605.5	959.5	Mn	85.4	74.5
P	1170.8	1145.3	Fe	989.5	658.7
S	452.2	6126.8	Cu	56.9	58.1
Cl	153.6	1632.6	Zn	73	75.8
K	6012.4	3080.8	Sr	63.3	54.8
Ca	2.053 %	2.227 %	Cd	6.5	6.8
Sn	81.12	74.7	Eu	0	11.9
Re	4.7	6			

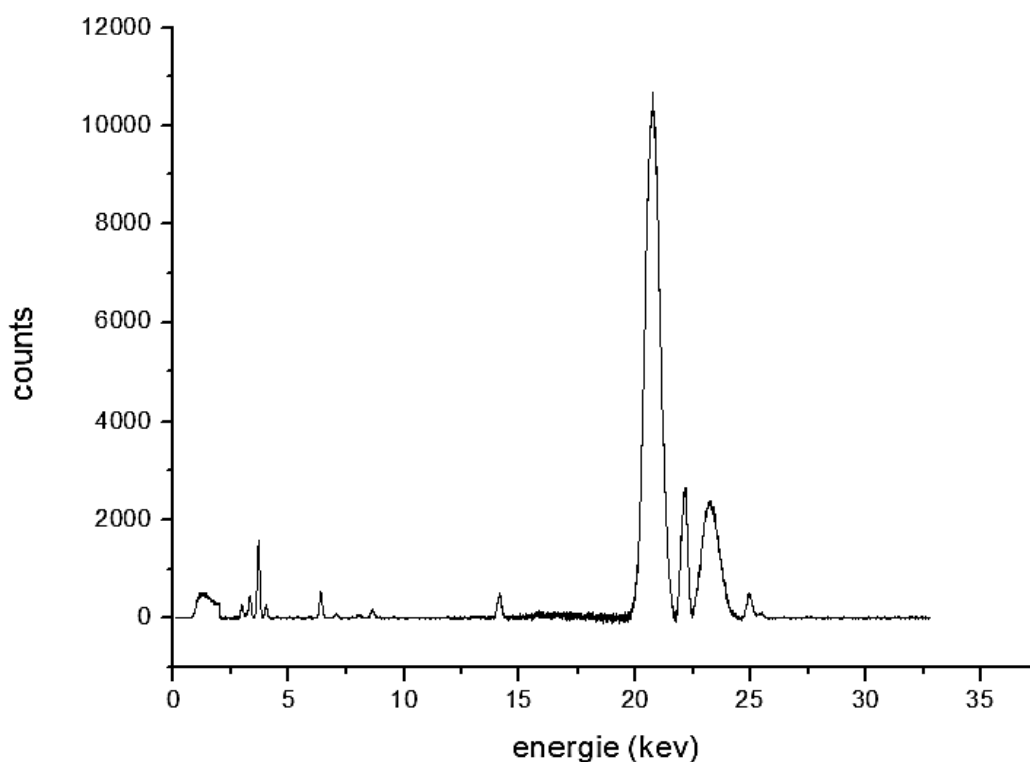


Figure 4.7 Spectre FRX des pelures d'amande brutes

4.3.2. Analyse EDX

a) Pomme de pin

Une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) de l'adsorbant a été réalisée pour l'analyse qualitative de la composition chimique (Figure 4.12). L'analyse des adsorbants bruts a généralement révélé la présence d'éléments tels que le carbone (C) et l'oxygène (O) pour les deux adsorbants et la présence d'éléments tels que le calcium et l'aluminium pour les PP et l'aluminium et le silicium pour les PA. Pour les PP et les PA (Tableaux 4.6 et 4.7), l'azote n'a pas été détecté avant adsorption ce qui indique que la structure chimique est principalement composée de cellulose.

Après adsorption du BM sur la surface des PP, bien que l'adsorption du bleu de méthylène était visible à l'œil nu, le spectre correspondant (figure 4.8) ne montre que deux éléments : le carbone avec un pourcentage de 60.49 qui est supérieur au pourcentage initial. Cette augmentation confirme la présence d'une quantité supplémentaire de carbone qui vient de la molécule du bleu de méthylène. Cependant, ni le chlore, ni l'azote ne sont présents sur ce spectre ; ceci peut être dû à la faible énergie $K\alpha$ émise par l'azote ou l'interférence avec d'autres signaux puisqu'il est détecté à 0.39 Kev (entre le carbone et l'oxygène). Une très faible concentration de chlore peut ne pas être détectée par l'analyse. Bien que les pics d'aluminium et de calcium restent visibles dans le spectre après adsorption, il paraît que le pourcentage de ces éléments est très faible pour être pris en considération.

Tableau 4.6 : Pourcentage des éléments constituant les PP avant et après adsorption

Après adsorption			Avant adsorption		
Elément	% massique	% atomique	Elément	% massique	% atomique
Carbon	60.49	67.1	Carbon	55.26	62.66
Oxygène	39.51	32.9	Oxygène	42.79	36.43
			Aluminium	1.54	0.78
			Calcium	0.41	0.14

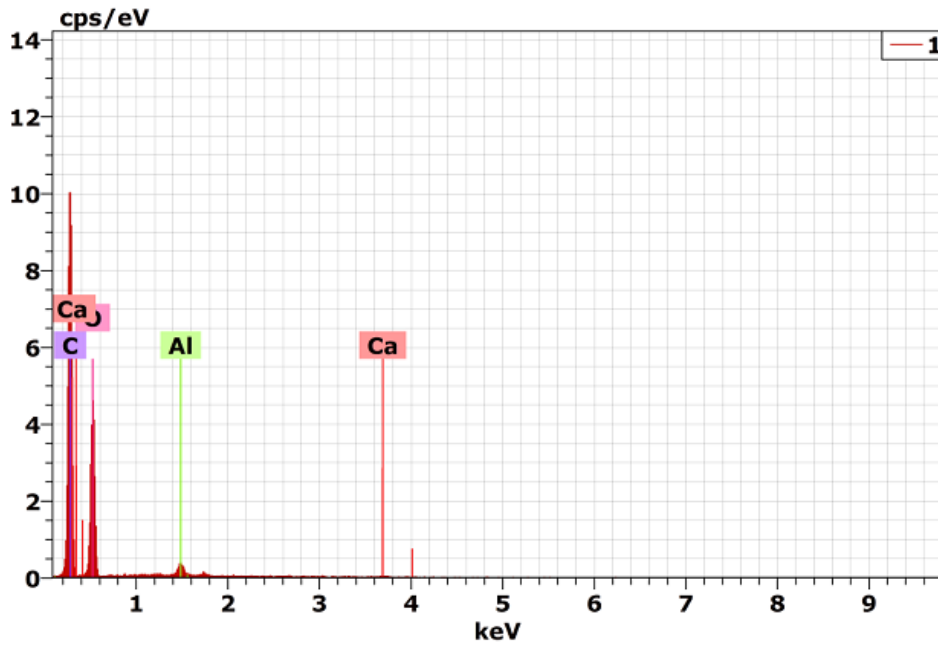


Figure 4.8 Spectre EDX des PP avant adsorption

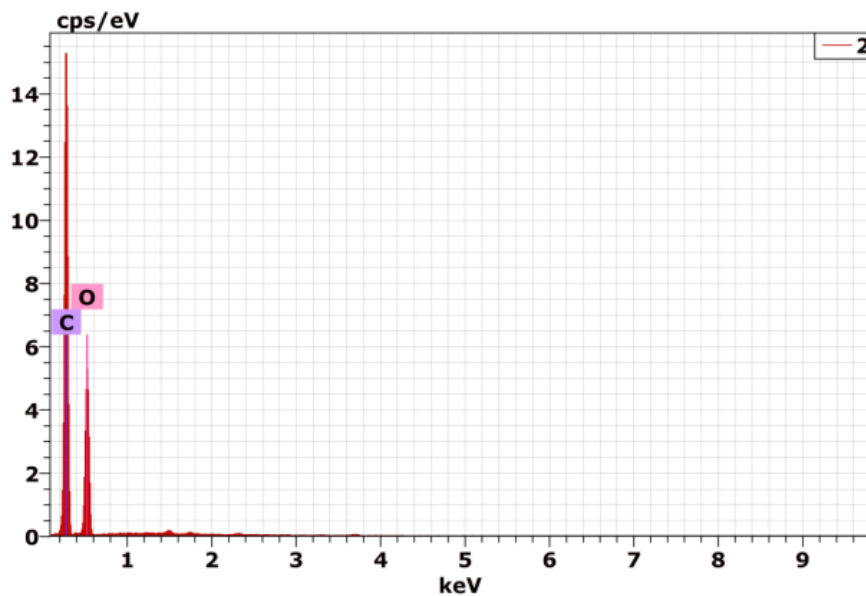


Figure 4.9 Spectre EDX des PP après adsorption

b) Pelures d'amande

Les figures 4.10 et 4.11 donnent les spectres EDX des pelures d'amande avant et après adsorption. Les pourcentages des éléments détectés par cette analyse sont donnés dans le tableau 4.7

La légère diminution du pourcentage atomique du carbone après adsorption et la disparition de l'aluminium et le silicium suggèrent que la quantité adsorbée de bleu de méthylène est très importante au point où elle arrive à masquer les éléments de la surface de l'adsorbant. On remarque également une augmentation légère dans le pourcentage atomique d'oxygène qui paraît du premier coup contradictoire avec la première constatation concernant le pourcentage du carbone.

Cette augmentation peut être interprétée par le fait que les pelures d'amande possèdent la propriété de gonflement en solution ce qui signifie que la surface de l'adsorbant peut être modifiée durant le processus d'adsorption. Selon (Vasic, et al., 2023 et Hoang et al., 2022), le gonflement en présence d'eau augmente l'accès aux sites actifs de la biomasse et facilite le déplacement des molécules du colorant à l'intérieur des pores de l'adsorbant, il renforce de plus sa capacité d'adsorption en exposant davantage de groupes fonctionnels. D'autre part l'eau adsorbée sur la surface de l'adsorbant fournit plus de groupements fonctionnels, elle permet également d'activer d'autres groupements fonctionnels disponibles et de modifier la polarité de la surface de l'adsorbant en faveur de l'adsorption du bleu de méthylène.

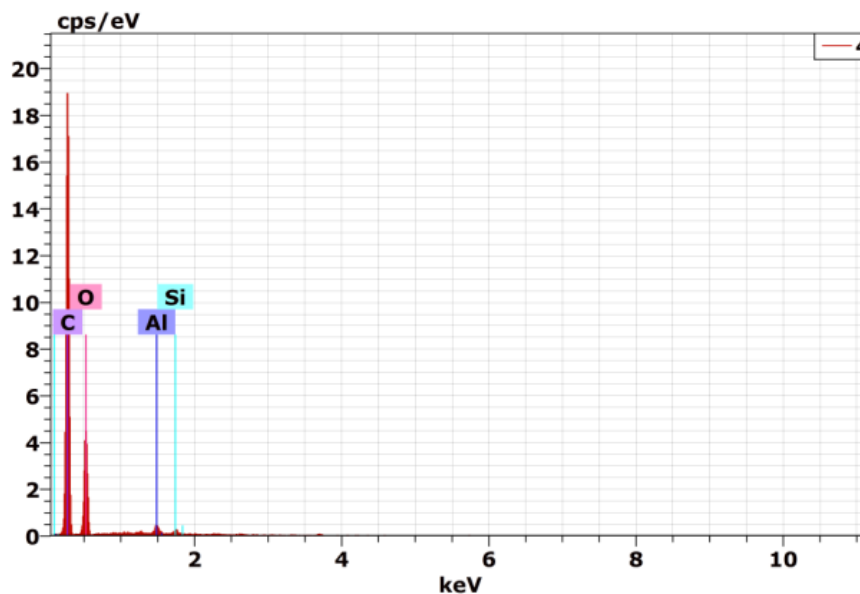


Figure 4.10 Spectre EDX des PA avant adsorption

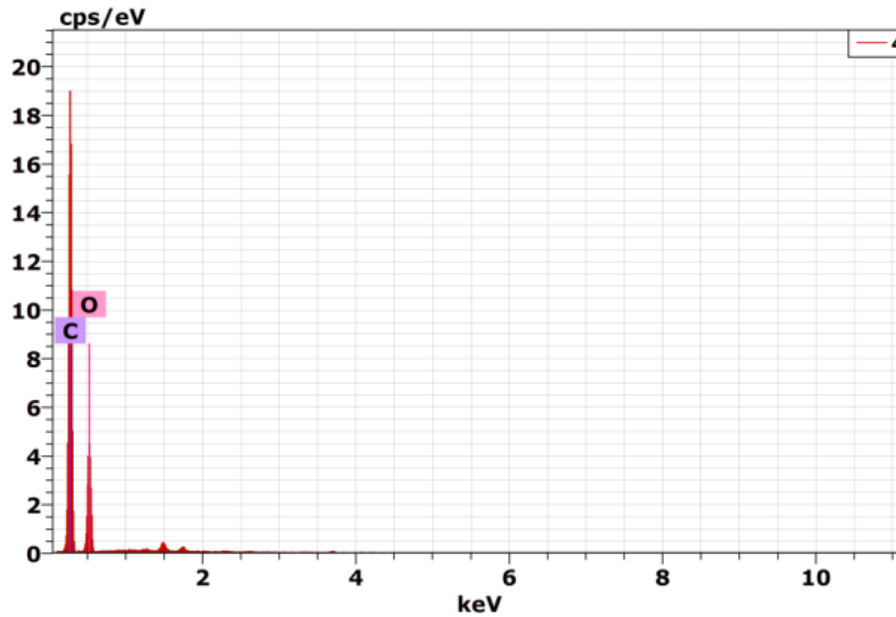


Figure 4.11 Spectre EDX des PA après adsorption

Tableau 4.7 : Pourcentage des éléments constituant la poudre des pelures d'amande avant (brut) et après adsorption

Après adsorption			Avant adsorption		
Elément	% massique	% atomique	Elément	% massique	% atomique
Carbon	60.49	73.0	Carbon	66.97	73.38
Oxygène	39.51	27.0	Oxygène	31.42	25.85
			Aluminium	0.93	0.45
			Silicium	0.68	0.32

4.4. Interprétation mécanistique des analyses FRX et EDX

Les analyses par fluorescence X (FRX) révèlent que le calcium constitue l'élément minéral majoritaire dans les deux biomasses, avec une proportion nettement supérieure aux autres éléments détectés (Al, Si, Fe, K, etc.).

Dans les matrices lignocellulosiques naturelles, le calcium est généralement présent :

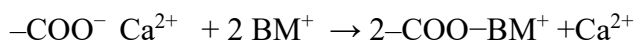
- sous forme liée aux groupements carboxylates ($-\text{COO}^- \text{Ca}^{2+}$),
- associé aux structures pectiques ou hémicellulosiques,
- ou sous forme de traces minérales intégrées dans la matrice végétale.

Sa présence suggère que certains sites carboxyliques peuvent être initialement occupés par Ca^{2+} , formant des complexes ioniques internes.

Après adsorption du bleu de méthylène (BM), les analyses FRX montrent :

- une variation de la teneur en Ca,
- une augmentation significative du soufre (S) et du chlore (Cl), éléments caractéristiques du BM.

Ces observations permettent d'envisager un mécanisme d'échange ionique partiel, selon le schéma conceptuel suivant :



Ainsi, le calcium initialement complexé pourrait être partiellement déplacé par les cations BM^+ .

Cependant, plusieurs éléments indiquent que cet échange n'est pas dominant :

- la conductivité en solution reste modérée,
- la variation en calcium n'est pas massive,
- la matrice conserve sa stabilité structurale.

L'échange ionique semble donc contribuer au mécanisme sans en constituer le moteur principal.

L'interprétation mécanistique est renforcée par la convergence de plusieurs techniques analytiques :

✓FRX

- Augmentation du soufre et du chlore après adsorption → signature chimique du BM.
- Variation partielle des éléments minéraux → possible participation aux interactions de surface.

✓ FTIR

- Décalages des bandes C=O, C–O et –OH → implication directe des groupements carboxyles et hydroxyles.
- Intensification des bandes aromatiques → interaction π – π avec la lignine.

Ces résultats confirment que les groupements carboxylates initialement associés au Ca^{2+} participent activement à la fixation du colorant.

✓ EDX

- Augmentation du pourcentage de carbone après adsorption → dépôt de matière organique correspondant au BM.
- Masquage partiel de certains éléments de surface → recouvrement par le colorant.

✓ Observation visuelle et MEB

- Modification morphologique de la surface après adsorption.
- Recouvrement partiel des pores et des cavités.

La cohérence entre ces techniques valide la réalité de l'adsorption et exclut une simple adsorption physique superficielle réversible.

Bien que le calcium puisse intervenir dans un échange ionique partiel, son rôle semble être :

- secondaire par rapport aux interactions organiques,
- stabilisateur de la matrice,
- modulateur local de la charge de surface.

Les performances d'adsorption supérieures des PA ne peuvent pas être expliquées uniquement par la composition minérale, mais plutôt par :

- leur fraction amorphe plus développée,
- leur capacité de gonflement,
- leur meilleure accessibilité structurale.

Les analyses FRX et EDX montrent que :

- la présence importante de Ca^{2+} ouvre la possibilité d'un échange ionique partiel,
- l'adsorption du BM est confirmée par l'augmentation de S et Cl,
- les interactions impliquent à la fois des mécanismes électrostatiques, des liaisons hydrogène et des interactions π - π .

Ainsi, le mécanisme d'adsorption est multi-factoriel, où la contribution minérale est complémentaire mais non dominante par rapport aux interactions organiques issues de la matrice lignocellulosique.

4.5. Analyse morphologique

4.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Pomme de pin

L'état de surface des pommes de pin (PP) est présenté dans les figures 4.5 et 4.6. Selon la figure 4.12, on observe la présence de pores aux formes irrégulières, de tailles et de profondeurs différentes, ce qui assure une grande surface interne favorisant et facilitant le mouvement des molécules de colorant, dont la taille est relativement grande par rapport à celle des métaux lourds. D'autre part, la figure 4.13 montre la surface des PP recouverte par les molécules de BM adsorbées.

b) Pelures d'amande

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour illustrer la morphologie fibrilleuse des pelures d'amande. La figure 4.14 montre les images de microscopie électronique à balayage de PA brut à différentes magnitudes. Ces images montrent l'irrégularité de la surface et un nombre très important de cavités (pores) où les molécules de colorant BM peuvent s'accumuler. Elles montrent également que les cavités ont des tailles différentes qui sont considérées comme importantes pour l'accessibilité des molécules du colorant. Certains endroits des particules analysées présentent une porosité presque constante et ordonnée qui ressemble à une ruche, ce qui facilite le déplacement des molécules de colorants vers les mesopores et les micropores. Cette structure est habituellement très recherchée par modification de la surface des biomasses mais pour les pelures d'amande elle existe naturellement.

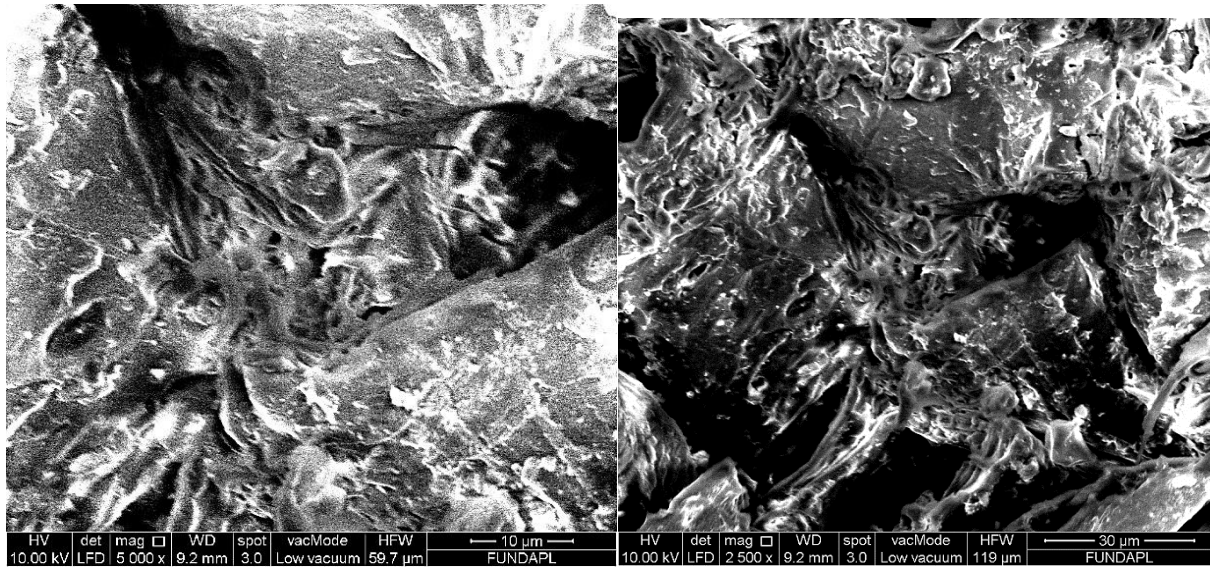


Figure 4.12. Images du MEB des PP bruts (avant adsorption) pour différentes magnitudes

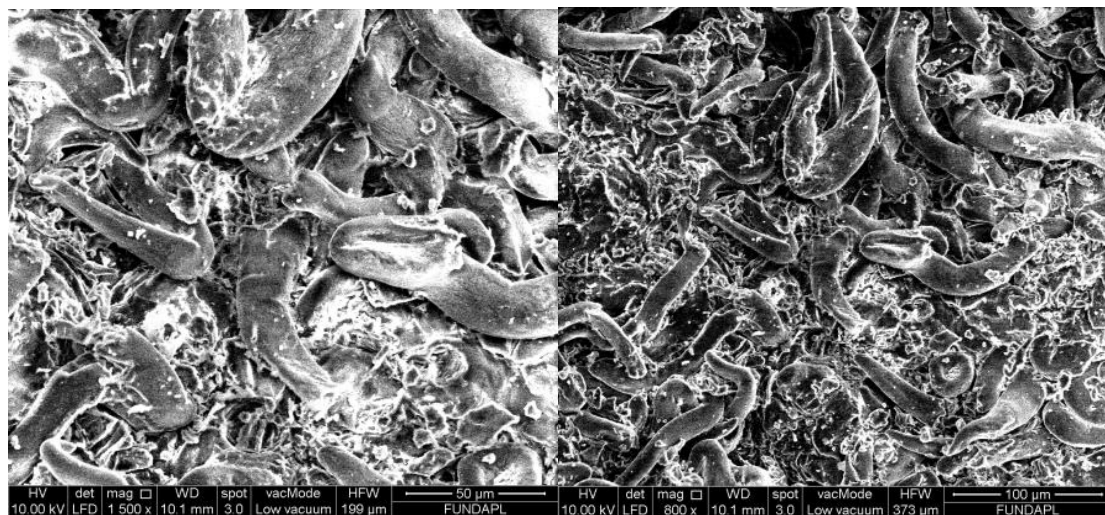


Figure 4.13. Images du MEB des PP après adsorption pour différentes magnitudes

La figure 4.15, qui montre l'état de la surface des particules des PA après adsorption, nous confirme l'adsorption d'un nombre très important des molécules du colorant. Cependant, l'état poreux de la particule persiste et un nombre très élevé de ces cavités reste visible même à des magnitudes relativement grandes (500 µm).

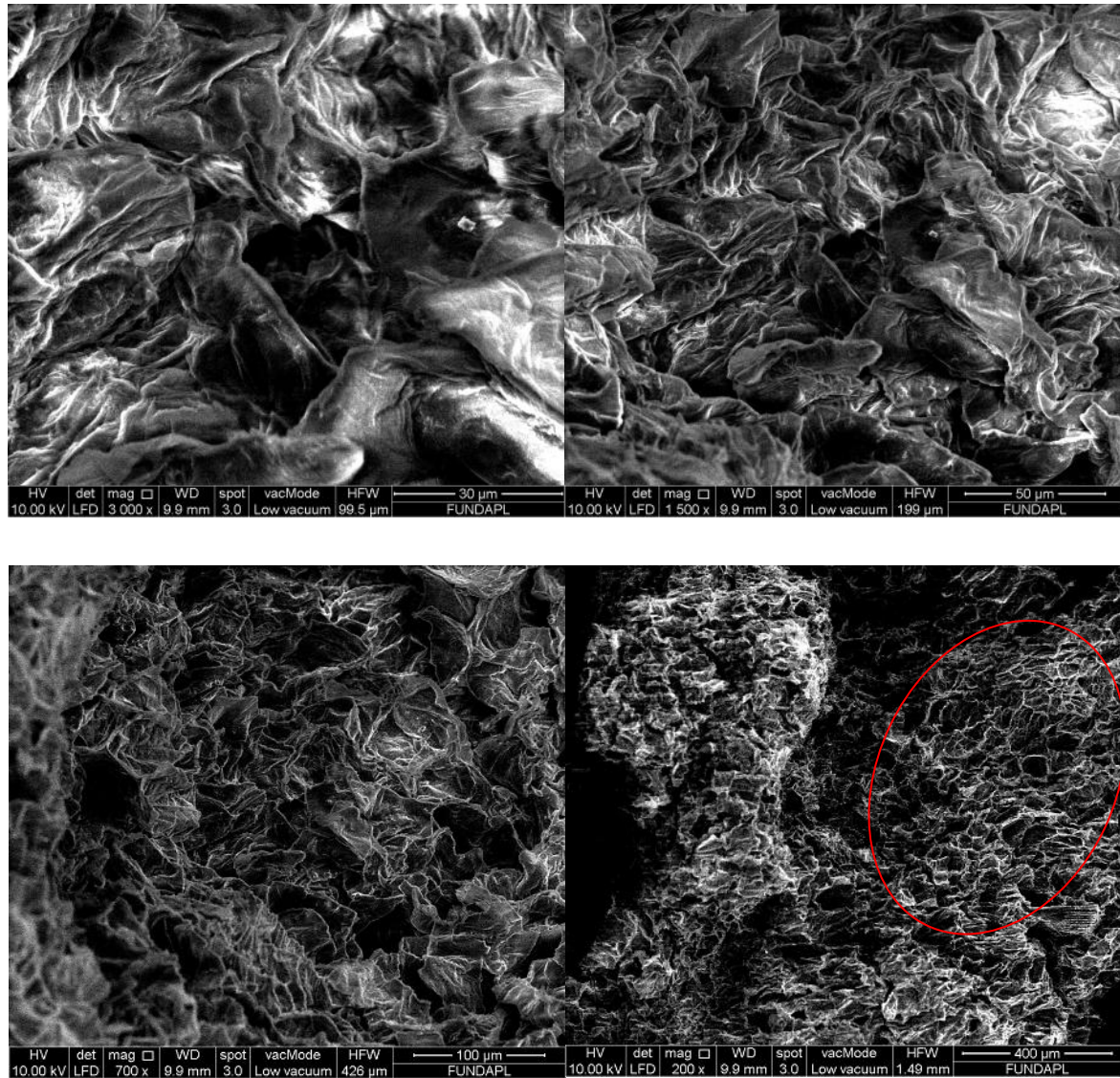


Figure 4.14. Images MEB des particules de l'adsorbant PA avant adsorption

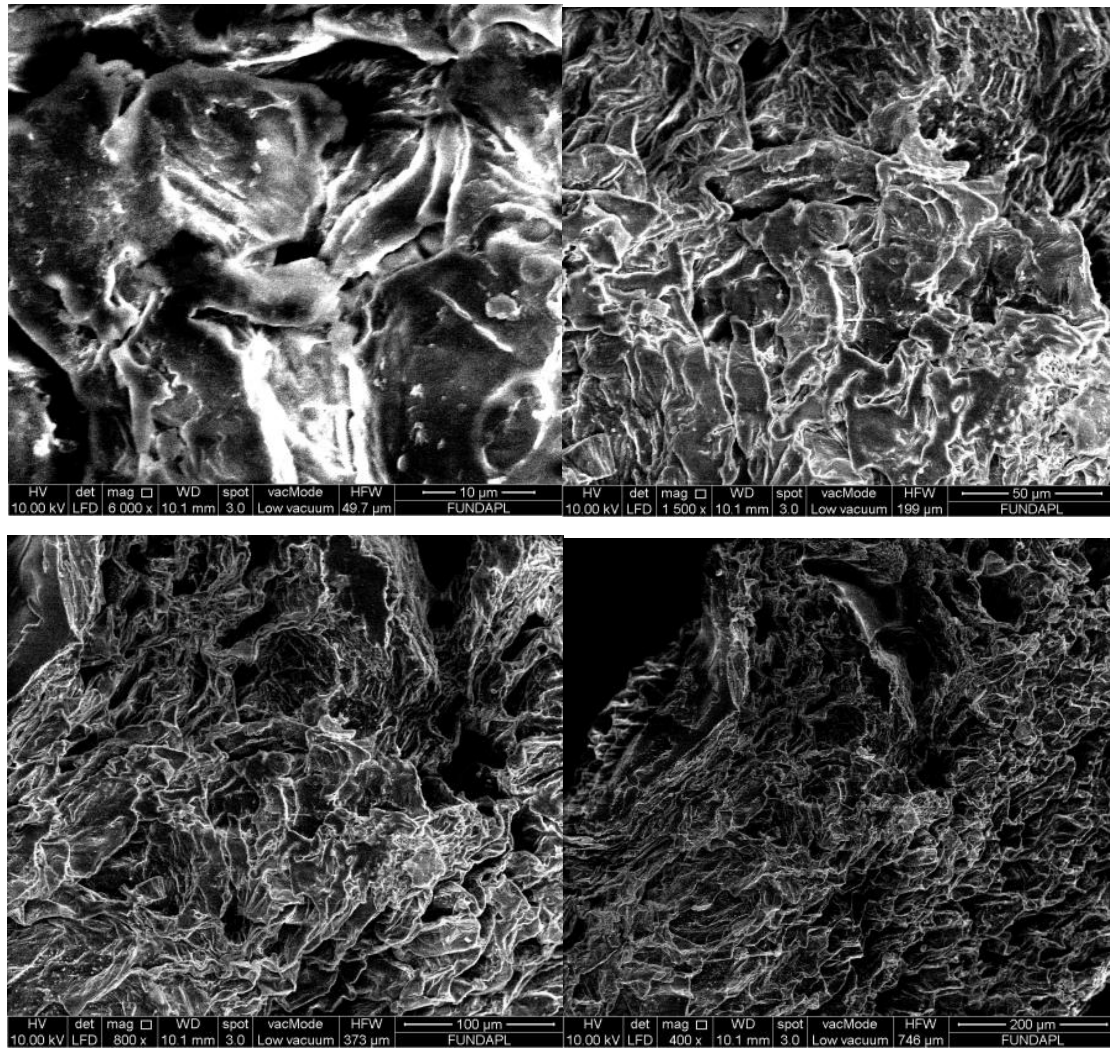


Figure 4.15. Images MEB des particules de l'adsorbant PA après adsorption

4.5.2. Microscopie optique

Les micrographies obtenues par microscopie optique des pommes de pin (PP) sont présentées aux figures 4.16 et 4.17, tandis que celles des pelures d'amande (PA) figurent aux figures 4.18 et 4.19, à différents grossissements.

Les images révèlent une morphologie de surface nettement irrégulière pour les deux matériaux, caractérisée par une topographie hétérogène et une distribution non uniforme des pores. Cette hétérogénéité structurale est plus marquée avant adsorption. Après interaction avec le colorant, la surface apparaît partiellement recouverte, avec une atténuation des aspérités et une diminution apparente de la rugosité, ce qui traduit la fixation du colorant sur les sites actifs.

Toutefois, en raison de l'extrême hétérogénéité et de la rugosité prononcée des surfaces, l'obtention d'images parfaitement nettes s'est révélée difficile, en particulier pour les zones présentant une forte profondeur de pores ou des reliefs accentués.

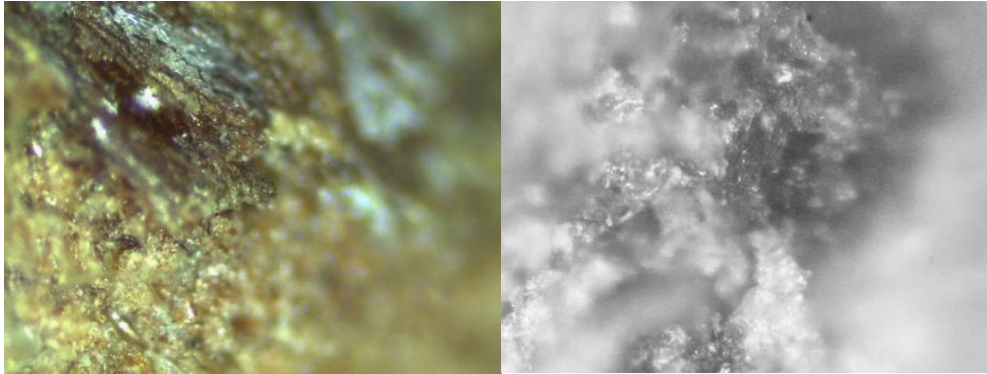


Figure 4.16. Particules de pomme de pin à 100µm et à 200µm respectivement avant adsorption

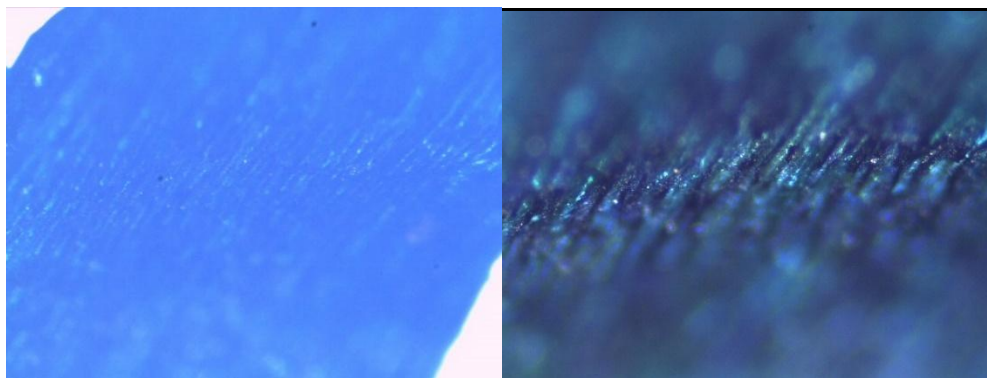


Figure 4.17. Particules de pomme de pin à 50 et 100 µm respectivement après adsorption

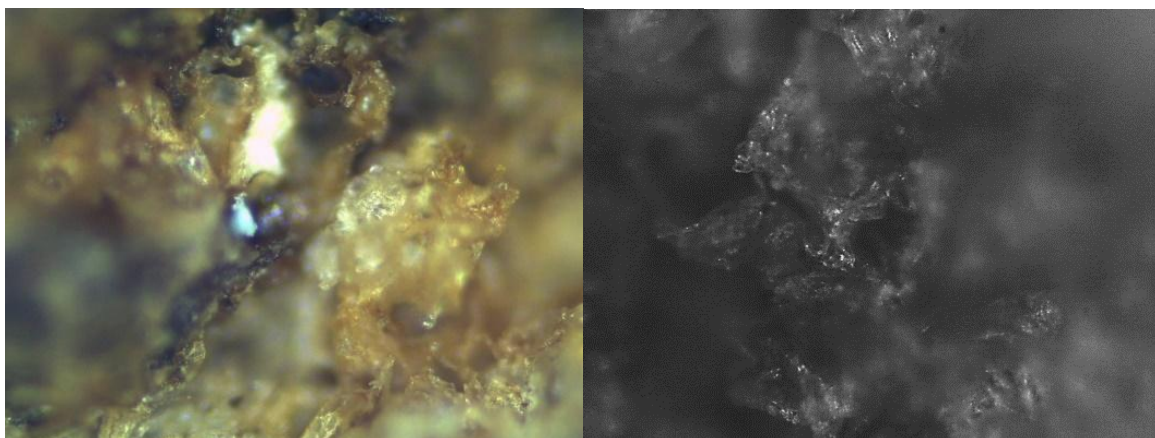


Figure 4.18. Analyse optique des pelures d'amande brute à 100 et 200

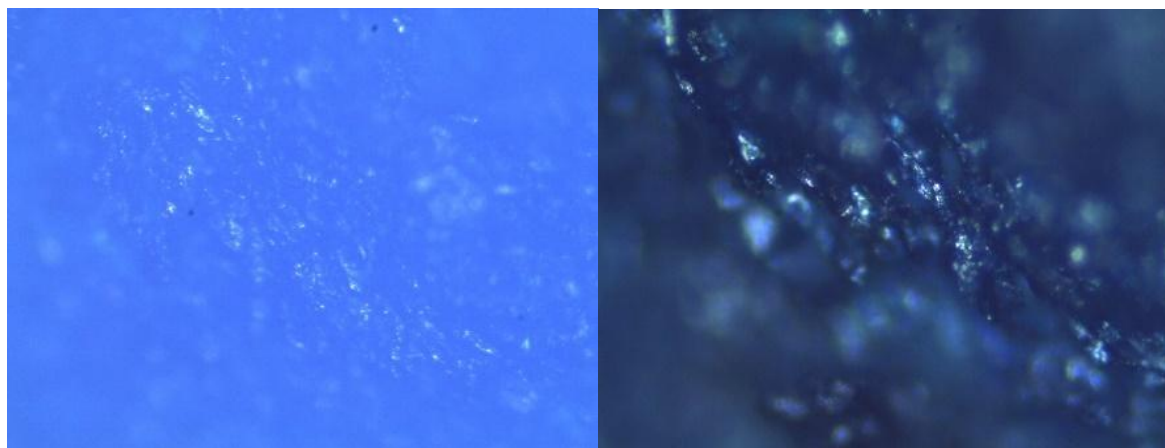


Figure 4.19. Analyse optique des pelures d’amande chargées de colorant à 100 et 200 μm respectivement

4.6. Propriétés de surface

4.6.1. Point de charge nulle (pH_{PZC})

La figure 4.20 présente les courbes permettant la détermination du point de charge nulle (pH_{PZC}). Les valeurs obtenues sont de 6 pour les pelures d’amande (PA) et de 6,5 pour les pommes de pin (PP).

Pour des valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} , la surface de l’adsorbant est globalement chargée positivement, tandis qu’elle devient négative lorsque le pH du milieu est supérieur au pH_{PZC} . Ce comportement est attribué à l’ionisation des groupements fonctionnels de surface, notamment les fonctions hydroxyles et carboxyles caractéristiques des matériaux lignocellulosiques.

Pour les PA, le pH final reste proche du pH initial jusqu’à environ pH 8, indiquant une faible variation de charge de surface dans l’intervalle de pH [2–8]. Cela suggère une ionisation limitée des fonctions superficielles dans cette gamme, ce qui explique que l’effet du pH sur l’adsorption du bleu de méthylène (BM) reste peu marqué.

En revanche, pour les PP, une divergence entre pH initial et pH final apparaît dès pH 3 en milieu acide. Les courbes se croisent au pH_{PZC} (6,5), puis une nouvelle divergence est observée en milieu basique. Ce comportement traduit une plus grande sensibilité de la surface des PP aux variations de pH, liée à l’ionisation progressive des groupements fonctionnels.

Le bleu de méthylène étant un colorant cationique, son adsorption est favorisée lorsque la surface de l'adsorbant est chargée négativement. Conformément aux observations de Ofomaja (2007), la capacité de rétention du BM augmente avec l'accroissement de la charge négative de surface. Ainsi, une amélioration de l'adsorption est observée pour des pH supérieurs à 6 (PA) et 6,5 (PP).

Cependant, la relative stabilité de l'efficacité d'adsorption des PA avec l'augmentation du pH indique que le mécanisme d'adsorption ne se limite pas à une simple interaction électrostatique. D'autres interactions, telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π ou les forces de Van der Waals, peuvent également contribuer au processus. Pour les PP, en revanche, l'augmentation de l'efficacité avec le pH suggère une contribution électrostatique plus marquée.

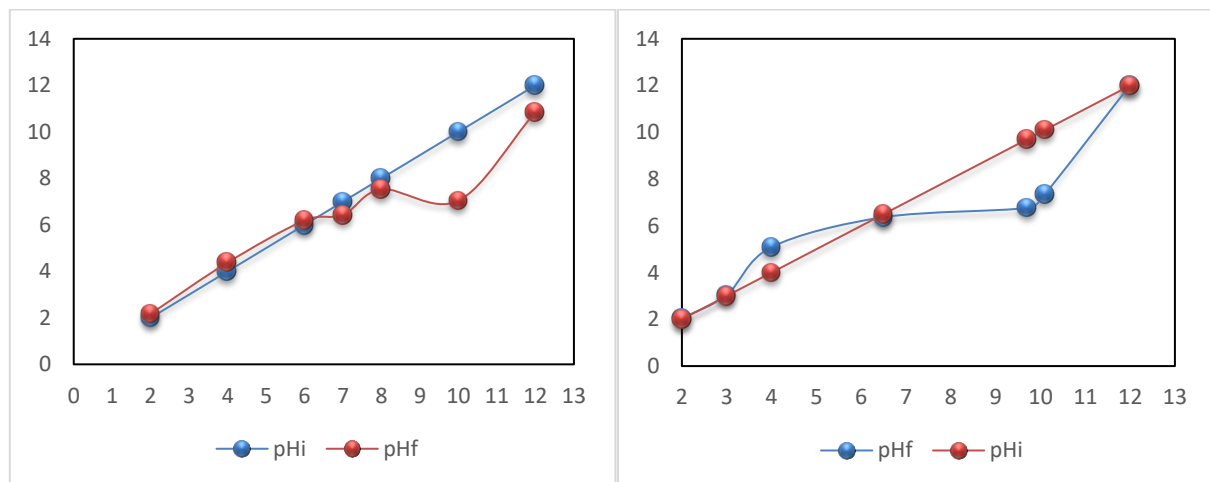


Figure 4.20. Point de charge nulle des PA (à gauche) et PP (à droite)

4.6.2. Propriété de gonflement

Les pelures d'amande présentent une aptitude marquée au gonflement lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu aqueux. Ce phénomène, se manifeste par une augmentation mesurable du volume et de la masse des particules après immersion.

Le gonflement est principalement attribué à la nature lignocellulosique du matériau. Les constituants majeurs (cellulose, hémicellulose et lignine) possèdent de nombreux groupements polaires, notamment hydroxyles ($-OH$) et carboxyles ($-COOH$), capables d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. L'hydratation progressive de ces groupements entraîne

une expansion de la matrice polymérique, accompagnée d'un relâchement partiel des interactions intermoléculaires internes.

Sur le plan structural, ce phénomène induit :

- une augmentation de la surface spécifique accessible ;
- une ouverture partielle des pores internes ;
- une réduction des résistances diffusionnelles intraparticulaires ;
- une meilleure accessibilité des sites actifs.

Ainsi, le gonflement favorise la pénétration des molécules de bleu de méthylène au sein de la structure interne des particules, améliorant le transfert de masse entre la phase liquide et les sites d'adsorption. Il peut également accroître le volume interstitiel au sein de la matrice solide, facilitant la migration du colorant vers les zones initialement moins accessibles.

La capacité d'adsorption supérieure des PA par rapport aux pommes de pin peut donc être corrélée non seulement à leur faible densité apparente et à leur porosité, mais également à cette propriété de gonflement. En augmentant le nombre de sites actifs effectivement disponibles en solution, le gonflement contribue directement à l'amélioration des performances adsorptives.

Ces observations sont cohérentes avec la littérature portant sur les bio-adsorbants lignocellulosiques, où le gonflement en milieu aqueux est reconnu comme un facteur déterminant dans l'optimisation des mécanismes d'adsorption, notamment pour les molécules organiques relativement volumineuses.

4.6.3. Stabilité du pH

L'évolution du pH en fonction du temps est présentée à la figure 4.21.

Pour les PA, le pH diminue initialement de 6,88 à 6 durant les 30 premières minutes, indiquant une libération de protons (H^+) en solution. Il augmente ensuite jusqu'à 7,2 après 90 minutes, ce qui peut être attribué à la libération d'ions hydroxydes (OH^-), avant de se stabiliser à 6,78. Cette dynamique traduit des phénomènes d'échange ionique impliquant les groupements fonctionnels de surface.

La libération initiale de protons contribue à rendre la surface plus favorable à l'adsorption des colorants basiques en modulant la distribution des charges superficielles.

Pour les PP, le pH initial mesuré (≈ 6) résulte d'une libération rapide de protons dès le contact avec l'eau. Une légère augmentation est ensuite observée jusqu'à 6,73 après 2 heures, suivie d'une stabilisation autour de 6,5. Cette évolution confirme l'existence de mécanismes d'échange ionique moins marqués que pour les PA.

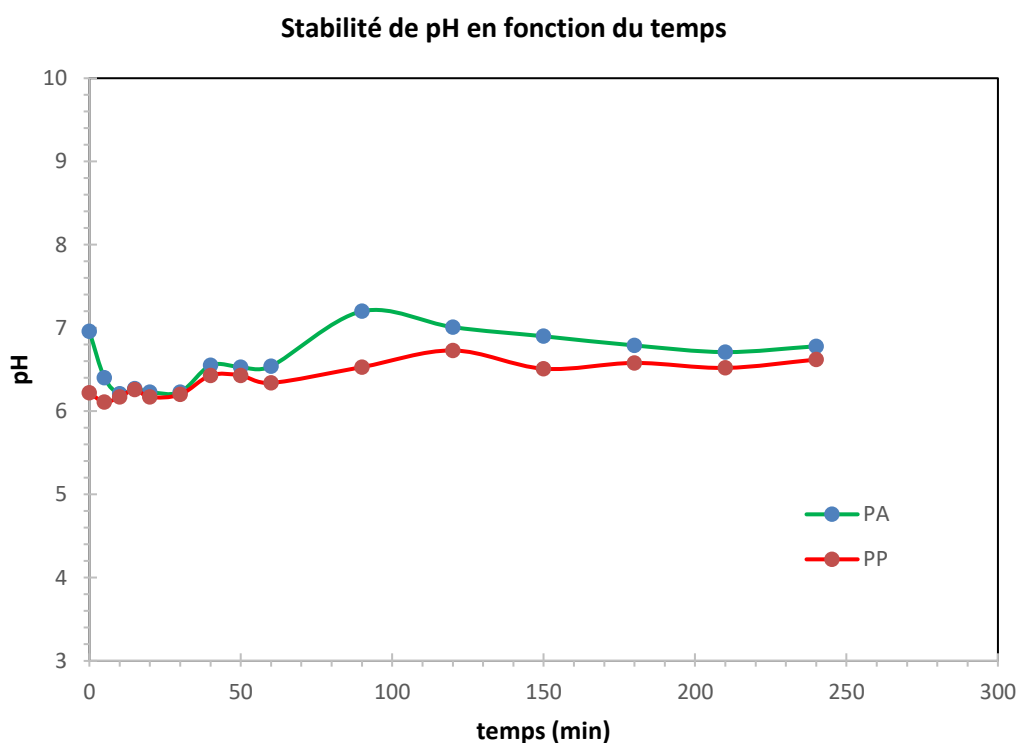


Figure 4.21. Stabilité de pH des pelures d'amande et des pommes de pin

4.6. Analyse mécanistique intégrée du processus d'adsorption

L'interprétation conjointe des résultats issus des analyses FTIR, DRX, FRX, EDX, MEB, des mesures de conductivité, du pH_{PZC} et de l'étude du gonflement permet d'élaborer un schéma mécanistique cohérent de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les pelures d'amande (PA) et les pommes de pin (PP).

4.6.1. Base structurale : organisation lignocellulosique (DRX)

L'analyse DRX met en évidence une structure semi-cristalline typique des biomasses lignocellulosiques, composée :

- d'une phase cristalline (cellulose I, pic à $2\theta \approx 22^\circ$),
- d'une phase amorphe (hémicellulose, lignine, cellulose désordonnée).

Les régions amorphes, plus développées dans les PA, présentent :

- une plus grande mobilité moléculaire,
- une exposition accrue des groupements fonctionnels,
- une meilleure accessibilité aux molécules de BM.

Ainsi, la fraction amorphe constitue la principale zone active d'adsorption, tandis que la fraction cristalline assure la stabilité mécanique du matériau.

4.6.2. Nature chimique des sites actifs (FTIR)

Les spectres FTIR confirment la présence de groupements fonctionnels polaires et aromatiques :

- $-\text{OH}$ (hydroxyles),
- $-\text{COOH} / \text{COO}^-$ (carboxyles),
- $\text{C}=\text{O}$ (carbonyles),
- structures aromatiques issues de la lignine.

Après adsorption du BM, les décalages spectraux observés dans les régions :

- $1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ (structures aromatiques),
- $1200\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O} / \text{C}-\text{N}$),
- 3300 cm^{-1} ($-\text{OH}$),

indiquent l'existence de plusieurs types d'interactions :

1. interactions π - π entre la lignine et le système aromatique du BM,
2. liaisons hydrogène entre les fonctions polaires de la biomasse et les hétéroatomes du colorant,
3. perturbations électroniques locales suggérant une chimisorption partielle.

L'adsorption n'est donc pas purement physique ni exclusivement électrostatique.

4.6.3. Contribution des éléments minéraux (FRX / EDX)

Les analyses FRX révèlent une teneur significative en calcium, ainsi que la présence d'éléments tels que K, Fe, Al et Si. Toutefois, la conductivité relativement faible mesurée en solution indique une lixiviation limitée de ces espèces.

Cela implique que :

- les éléments minéraux sont majoritairement intégrés dans la matrice solide,
- leur contribution directe à l'adsorption est secondaire.

Ils peuvent néanmoins participer localement à :

- des phénomènes d'échange ionique partiel,
- une modulation de la charge de surface,
- une polarisation locale facilitant les interactions électrostatiques.

L'augmentation du soufre et du chlore après adsorption confirme la fixation du BM, validant le mécanisme proposé par corrélation multi-technique (FRX + FTIR + observation morphologique).

4.6.4. Influence de la charge de surface (pH_{PZC})

Les valeurs de pH_{PZC} (6 pour PA, 6,5 pour PP) indiquent que :

- en milieu basique, la surface devient négative,
- l'attraction électrostatique avec le BM (cationique) est favorisée.

Cependant, le comportement expérimental diffère :

- Pour les PP, l'adsorption augmente nettement au-delà du pH_{PZC} ce qui suggère un mécanisme majoritairement électrostatique.
- Pour les PA, l'efficacité reste relativement stable avec le pH ce qui signifie une contribution significative d'interactions non électrostatiques.

Ainsi, la charge de surface joue un rôle important, mais non exclusif.

4.6.5. Rôle déterminant du gonflement (spécifique aux PA)

Le gonflement observé pour les pelures d'amande constitue un facteur mécanistique majeur.

L'hydratation des groupements polaires provoque :

- l'expansion de la matrice polymérique,
- l'ouverture des pores internes,
- l'augmentation de la surface spécifique accessible,
- la diminution des résistances diffusionnelles intraparticulaires.

Ce phénomène transforme la structure en un réseau plus perméable, favorisant :

- la diffusion du BM vers les sites internes,
- l'exposition de nouveaux groupements fonctionnels,
- l'augmentation du nombre de sites effectivement accessibles.

Ainsi, même lorsque l'attraction électrostatique est modérée (pH proche du pHPZC), la disponibilité structurale des sites actifs permet de maintenir une capacité d'adsorption élevée.

4.6.6. Schéma mécanistique global

L'adsorption du BM sur ces biomasses résulte de la combinaison synergique de :

- **diffusion intraparticulaire** facilitée par la porosité (MEB),
- **accessibilité structurale** liée à la fraction amorphe (DRX),
- **interactions chimiques multiples** (FTIR),
- **attraction électrostatique dépendante du pH** (pHPZC),
- **effet dynamique du gonflement** (PA).

Pour les PP, le mécanisme est dominé par les interactions électrostatiques conditionnées par le pH.

Pour les PA, le mécanisme est multi-interactionnel et structurellement assisté, ce qui explique leur performance supérieure.

La supériorité des pelures d'amande ne résulte pas d'un seul paramètre, mais d'une synergie entre :

- une fraction amorphe plus développée,
- une meilleure accessibilité des groupements fonctionnels,
- une capacité de gonflement augmentant la surface active,
- des interactions électrostatiques et non électrostatiques combinées.

À l'inverse, les pommes de pin présentent une matrice plus rigide, une cristallinité légèrement plus élevée et une adsorption davantage dépendante des conditions de pH.

Cette approche intégrée confirme que la performance d'un bio-adsorbant dépend autant de ses propriétés structurales dynamiques que de sa simple charge de surface.

Chapitre 5

Étude et
modélisation de
l'adsorption du
bleu de
méthylène

Chapitre 5 : Étude et modélisation de l'adsorption du bleu de méthylène

5.1. Analyse approfondie de l'optimisation des paramètres opératoires

L'adsorption du bleu de méthylène (BM), colorant cationique hétérocyclique aromatique, sur des biomatériaux lignocellulosiques implique un ensemble complexe de phénomènes couplés :

- Transfert externe (film diffusion)
- Diffusion intraparticulaire
- Adsorption de surface
- Réorganisation interfaciale
- Interactions électrostatiques et non électrostatiques

L'étude paramétrique ne constitue pas uniquement une optimisation pratique ; elle permet d'identifier les mécanismes dominants et d'évaluer la sensibilité du système aux variations environnementales.

5.1.1. Influence du pH : contrôle de la charge de surface et de l'énergie interfaciale

Le pH joue un rôle fondamental dans la physicochimie du système, car il affecte simultanément :

1. La protonation/déprotonation des groupements fonctionnels de la biomasse
2. La charge nette de surface
3. Le potentiel zêta
4. L'environnement électrostatique du colorant

5.1.1.1. Poudre de pomme de pin (PP)

La figure 5.1 présente l'effet du pH sur le rendement d'élimination pour les PP. Le pH optimal obtenu est 10,3 car il permet l'élimination d'une quantité maximale de BM (soit 1,78 mg/g) dans 20 min correspondant à un rendement de 89 %. Cependant, à des pH plus acides, on remarque que le rendement d'élimination atteint une valeur de 64,6% au bout de 20 min à pH = 2,5, la quantité adsorbée enregistrée à ce pH est beaucoup plus faible (soit 1,29 mg/g). Cela peut être dû à la concentration élevée des cations H^+ qui se mettent à entourer la surface de l'adsorbant, chargée négativement, et possédants des groupements basiques en empêchant

les molécules du colorant cationique BM, qui sont d'une taille beaucoup plus importante, d'atteindre cette surface. Par conséquent, les interactions entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat diminuent. En revanche, à des pH plus basiques les sites actifs de la surface de l'adsorbant sont parfaitement disponibles et il n'existe aucune compétition (Sakr et al., 2019).

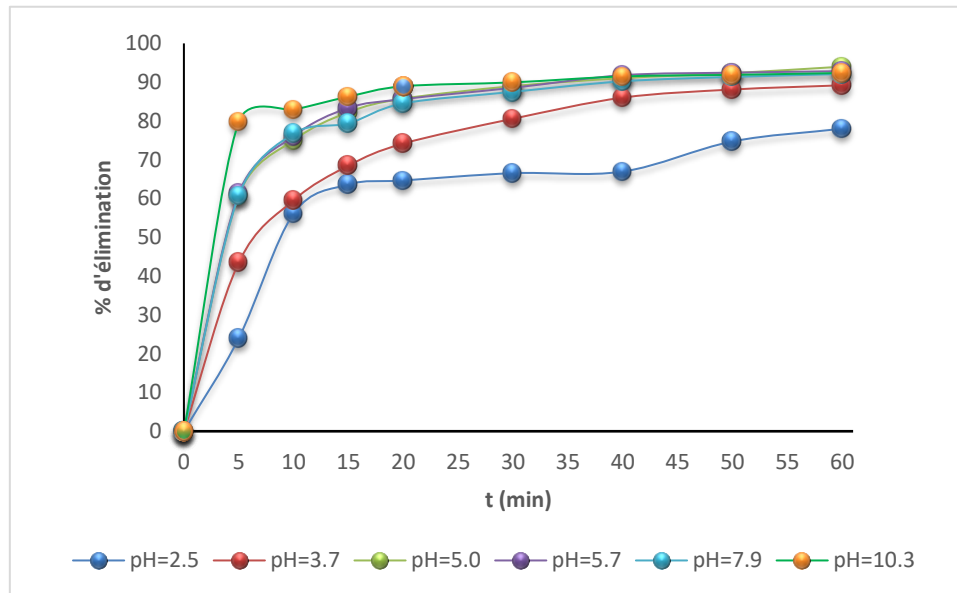


Figure 5.1 Effet du pH sur le temps d'équilibre et le rendement d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, C_0 10 mg/L, m_{ads} 5g/L, $T = 23$ °C

La forte dépendance au pH observée pour la PP indique que les interactions électrostatiques jouent un rôle déterminant.

À pH acide :

- Protonation des fonctions carboxyles ($-\text{COOH}$)
- Réduction des charges négatives disponibles
- Compétition H^+ / BM^+
- Répulsion électrostatique partielle

À pH alcalin :

- Déprotonation accrue
- Surface globalement négative
- Attraction électrostatique renforcée
- Augmentation de l'énergie d'adsorption

Cependant, limiter l'interprétation aux seules forces coulombiennes serait réducteur. La structure lignocellulosique contient :

- Lignine (cycles aromatiques)
- Cellulose
- Hémicellulose

La présence de structures aromatiques permet des interactions π - π stacking avec les cycles du BM.

Ainsi, le mécanisme combine :

- Attraction électrostatique
- Interactions π - π
- Liaisons hydrogène
- Forces de dispersion de London

La contribution relative de ces forces évolue avec le pH.

5.1.1.2. Pelures d'amande (PA)

Dans de nombreuses études, le pH joue un rôle décisif sur la capacité d'adsorption. Cependant, dans celle-ci, il a été prouvé que le pH n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène (MB). Ainsi, il est possible de travailler à pH de solution de MB (pH = 5,98), ce qui constitue un grand avantage, étant donné que les rejets acides et basiques sont eux-mêmes considérés comme des contaminants. Toutefois, à un pH de 2,25 (figure 5.2), le temps d'équilibre est légèrement plus long (20 min). La capacité d'adsorption maximale atteinte est de l'ordre de 2 mg/g pour une concentration de 10 mg/L.

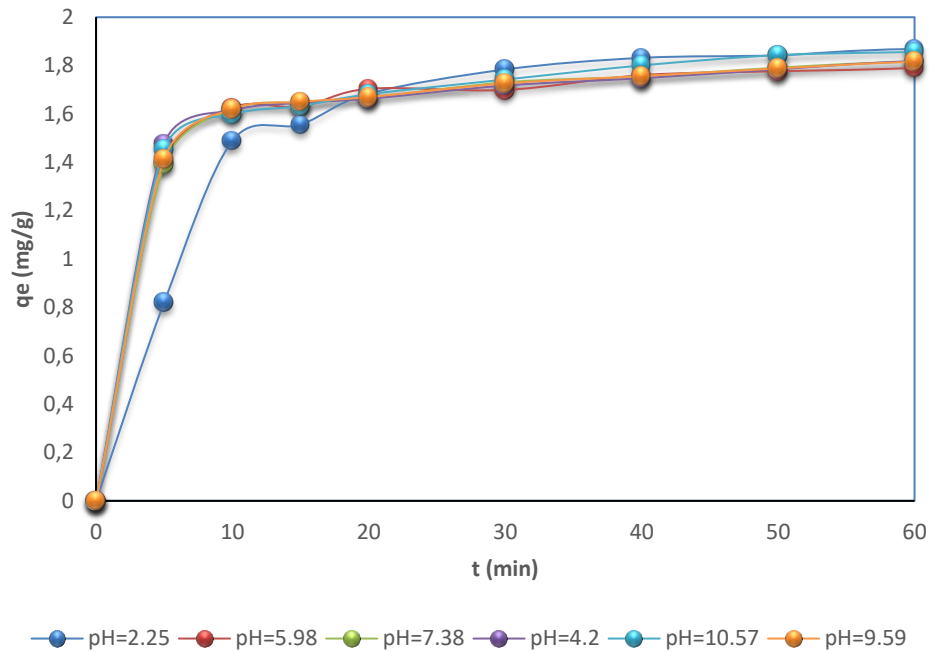


Figure 5.2 Effet du pH initial sur la capacité d'adsorption $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $v = 500 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 6$, $m_{\text{ads}} = 5 \text{ g/l}$, $T = 23 \text{ °C}$

La faible sensibilité au pH suggère que :

- Les interactions dominantes ne sont pas exclusivement ioniques.
- L'adsorption repose davantage sur des forces non électrostatiques.
- La surface présente une distribution énergétique plus homogène.

Cette stabilité vis-à-vis du pH traduit une robustesse opérationnelle importante, favorable à une application industrielle.

5.1.2. Dose de l'adsorbant

5.1.2.1. Pomme de pin

La dose d'adsorbant a une grande importance dans l'élimination du bleu de méthylène (MB), car elle détermine la quantité optimale qui offre la meilleure capacité d'adsorption avec un coût minimal. Dans la figure 5.3 est donné l'effet de la quantité de l'adsorbant PP sur le rendement d'élimination du BM. On remarque qu'à partir d'une masse de $0,3 \text{ g/100 mL}$, la variation du pourcentage d'adsorption est négligeable donc on peut considérer cette masse comme valeur optimale de la dose d'adsorbant.

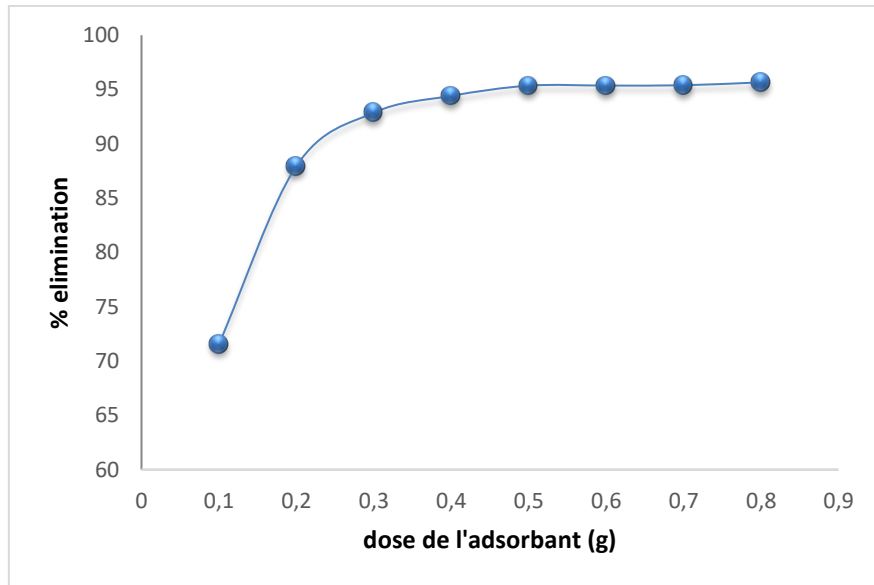


Figure 5.3 Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, $C_0 = 20$ mg/L, pH 10,3, $T = 23$ °C.

5.1.2.2. Pelures d'amande

La figure 5.4 montre l'effet de la dose de l'adsorbant PA sur le taux d'élimination du BM avec une concentration initiale de 20 mg/l, un pH initial de 6 et des doses de 0,1 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 ; 1, 2, 3, 4, 5 et 6 g/l, à une vitesse d'agitation de 700 tr/min et une température de 23 °C. La quantité optimale d'adsorbant obtenue est de 3 g/L.

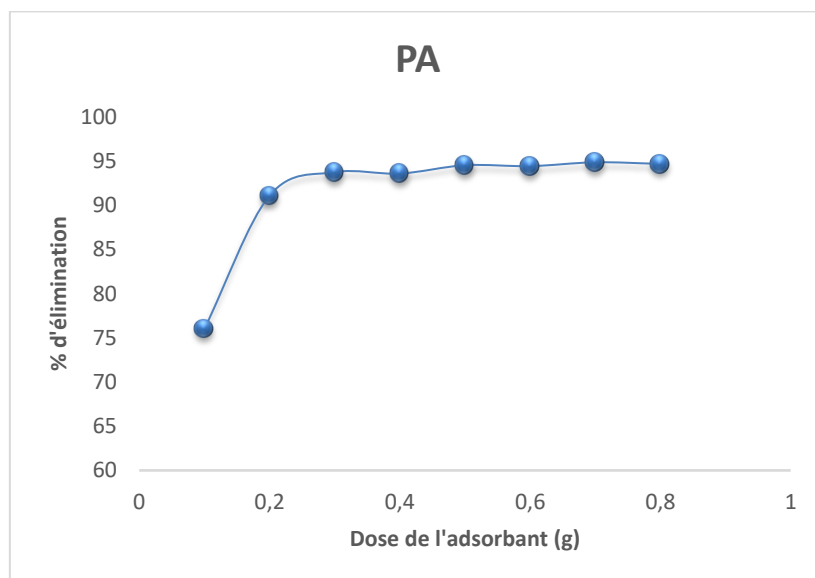


Figure 5.4. Effet de la dose d'adsorbant sur la capacité d'élimination du colorant ($v = 700$ tr/min, pH = 6, $C_0 = 20$ mg/L)

L'augmentation de la dose accroît le nombre total de sites disponibles, mais modifie également :

- La dynamique de suspension
- La probabilité d'agrégation
- L'accessibilité des pores

À forte dose, une diminution de la capacité spécifique peut apparaître, due à :

- L'effet d'écran interparticulaire
- La réduction de surface effective

Le comportement observé traduit un compromis entre disponibilité théorique et accessibilité réelle.

5.1.3. Effet de la concentration initiale : dynamique de saturation, transfert de masse et régime de contrôle

La concentration initiale du bleu de méthylène (C_0) constitue un paramètre fondamental dans l'analyse du mécanisme d'adsorption, car elle influence simultanément :

- la force motrice thermodynamique du transfert,
- le flux diffusif vers la surface adsorbante,
- la probabilité d'occupation des sites actifs,
- la compétition intermoléculaire à proximité de l'interface solide-liquide.

5.1.3.1. Pomme de pin

La variation du rendement d'élimination et de la quantité adsorbée du BM est donnée dans les figures 5.5 et 5.6. Quand la concentration augmente de 40 mg/L à 190 mg/L, le rendement d'élimination diminue de 97,3% à 85,73% et la quantité adsorbée augmente de 19,44 à 81,44 mg/g. La quantité éliminée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution mais le rendement d'élimination diminue car un équilibre liquide-solide s'établit entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Cet équilibre se déplace avec l'augmentation de la concentration. On remarque également que la vitesse de l'adsorption est grande au début du processus d'adsorption et ralentie à la fin (vers 40 min) à cause de l'établissement d'équilibre qui reste permanent après deux heures. L'adsorption se passe donc dans deux étapes : une étape initiale assez rapide due à l'attraction entre la surface du solide et les molécules du BM, ensuite une étape ralentie due à la diminution du gradient de concentration dans le milieu et aux

changements affectant la surface de l'adsorbant ainsi qu'à l'encombrement qui s'établit à l'intérieur des pores empêchant les molécules de BM à y accéder.

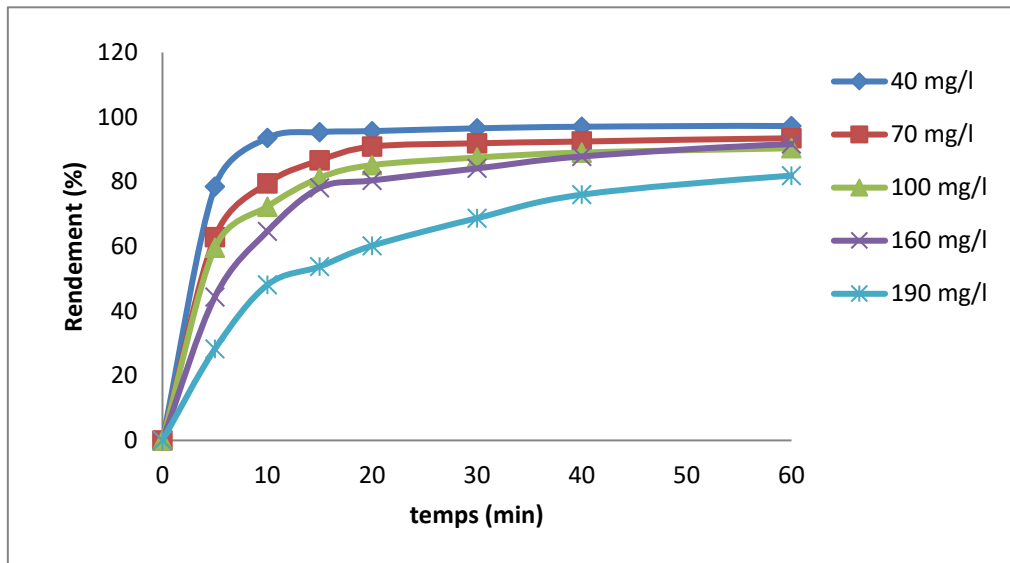


Figure 5.5. Effet de la concentration de l'adsorbant sur le temps de contact et le % d'élimination. Conditions : $v = 700$ tr/min, $m_{ads} = 5$ g/L, pH 10.3, $T = 23$ °C

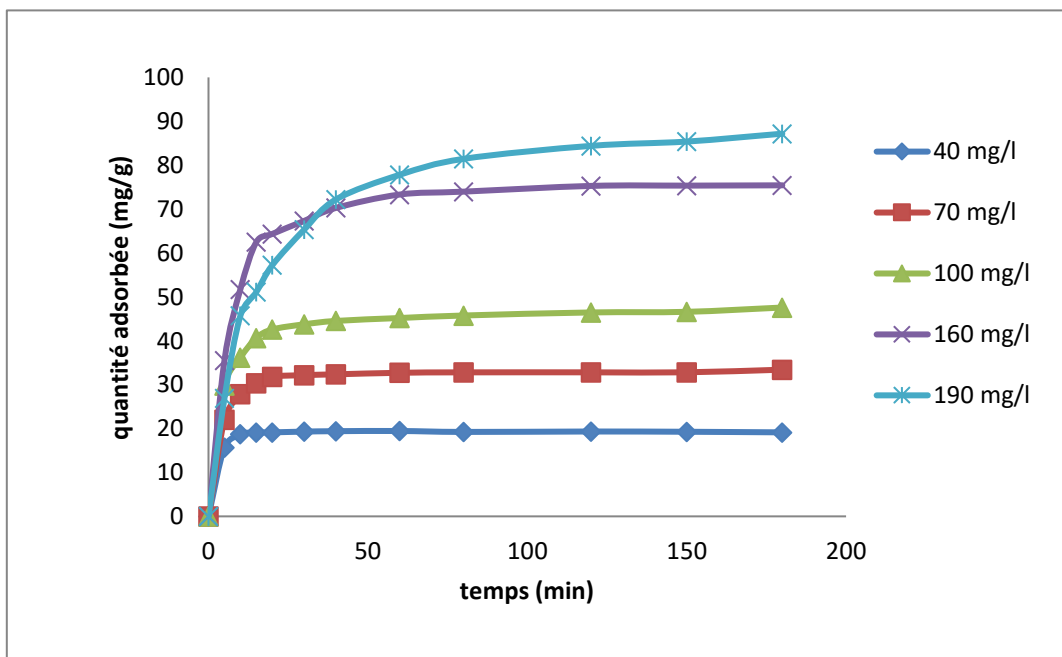


Figure 5.6. Effet de la concentration de l'adsorbant sur le temps de contact et la quantité adsorbée. Conditions : $v = 700$ tr/min, $m_{ads} = 5$ g/L, pH 10.3, $T = 23$ °C

5.1.3.2. Pelures d'amande

L'effet de la concentration initiale sur le temps d'équilibre et la capacité d'adsorption du BM a été étudié à différentes concentrations initiales de colorant sur l'adsorbant à base de pelures d'amande. Les figures 5.7 et 5.8 montrent les résultats obtenus. Il a été constaté que la quantité de BM adsorbée augmente de 4,1 mg/g à 90,2 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale de BM, passant de 10 mg/l à 190 mg/l. L'équilibre est atteint dans les temps suivants : 15 min, 40 min, 150 min et 180 min pour les concentrations respectives de 10, 70, 130 et 190 mg/l. Les rendements d'élimination correspondants sont de 82 %, 92,4 %, 96,8 % et 90,2 %. À faibles concentrations, le rendement d'élimination est faible car la force motrice est faible par rapport à la résistance au transfert de masse, et lorsque la concentration initiale augmente, cette force augmente, favorisant le transfert de masse et réduisant la résistance au transfert. Il a également été constaté que le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

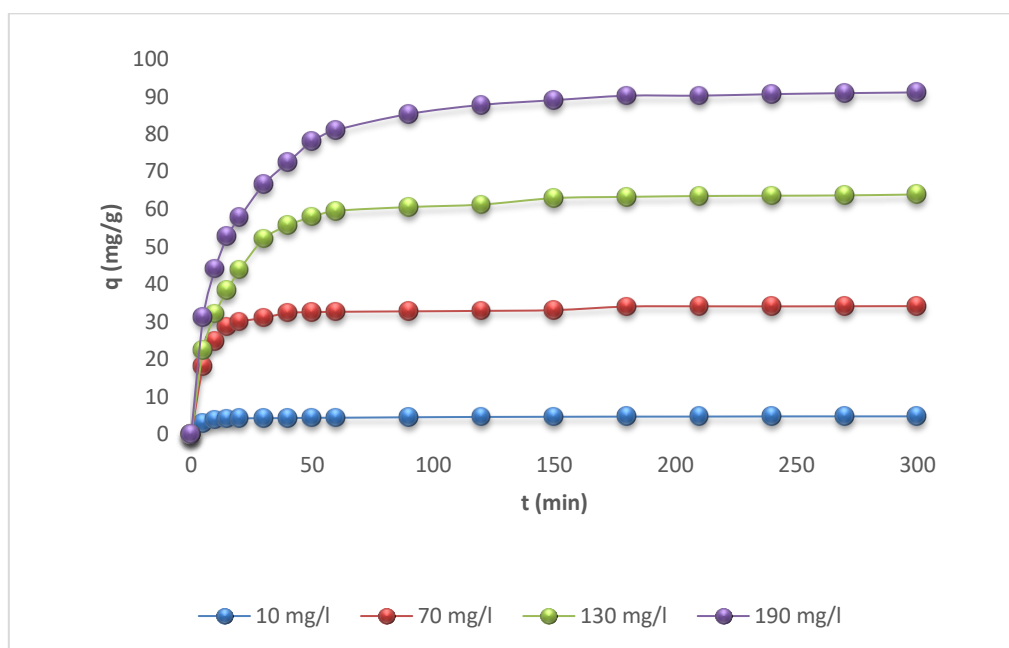


Figure 5.7. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur la quantité adsorbée du BM $v = 700$ tr/min, $m = 5$ g/l, $pH = 6$, $d = [1-3$ mm]

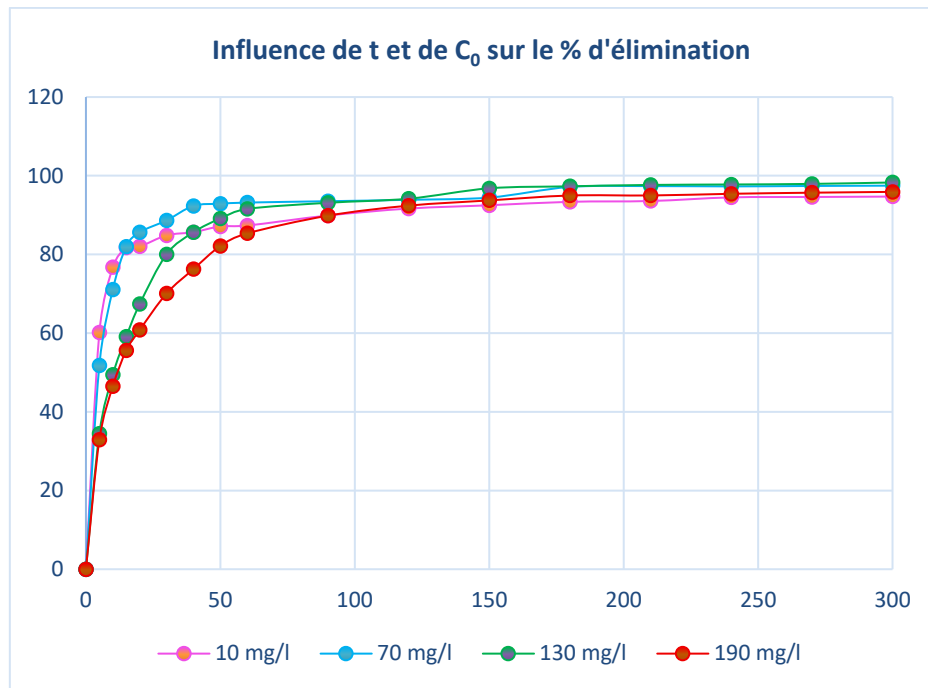


Figure 5.8. Effet de la concentration initiale en BM sur le rendement d'élimination du BM $v = 700$ tr/min, $m = 5$ g/l, $\text{pH} = 6$, $d = [1-3$ mm]

5.1.3.3. analyse

L'augmentation de C_0 entraîne une élévation du gradient de concentration entre la phase liquide et la surface de l'adsorbant. Or, selon la loi de Fick, le flux diffusif (J) est proportionnel à ce gradient :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Ainsi, lorsque C_0 augmente, le flux de molécules de BM vers la surface augmente également, ce qui accélère la cinétique initiale d'adsorption. Cette augmentation de la force motrice favorise la migration des molécules vers les sites disponibles et intensifie la phase rapide observée au début du processus.

En conséquence, la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec la concentration initiale, traduisant une exploitation plus complète de la capacité du matériau.

Bien que la quantité adsorbée (mg/g) augmente avec C_0 , le pourcentage d'élimination diminue progressivement. Ce comportement apparent paradoxal s'explique par la nature finie du nombre de sites actifs disponibles.

À faible concentration :

- Le nombre de molécules en solution est inférieur ou comparable au nombre de sites disponibles.
- Une proportion importante des molécules peut être captée.
- Le rendement d'élimination est élevé.

À forte concentration :

- Le nombre de molécules excède largement le nombre de sites disponibles.
- Les sites actifs se saturent progressivement.
- Une fraction croissante du colorant demeure en solution à l'équilibre.

La diminution du pourcentage d'élimination reflète donc un déséquilibre croissant entre la quantité totale de soluté introduite et la capacité maximale d'adsorption du matériau.

À forte concentration initiale, la proximité accrue des molécules de BM peut également engendrer :

- des interactions latérales entre molécules adsorbées,
- un encombrement stérique à l'entrée des pores,
- une augmentation de la résistance à la diffusion intraparticulaire.

Ce phénomène peut ralentir l'accès aux sites internes et prolonger le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, ce qui explique l'allongement du temps d'équilibre observé expérimentalement lorsque C_0 augmente.

Ainsi, à faible concentration, le système est principalement contrôlé par le transfert externe rapide, tandis qu'à forte concentration, le contrôle diffusionnel interne devient plus marqué.

L'augmentation de C_0 accroît également le potentiel chimique du soluté en solution, ce qui renforce la tendance spontanée du système à atteindre un nouvel état d'équilibre par transfert vers la phase solide.

Toutefois, la capacité maximale étant limitée par la densité de sites actifs et leur distribution énergétique, le système converge vers un plateau correspondant à la saturation partielle ou quasi-complète de la surface.

L'effet de la concentration initiale met en évidence un comportement typique des systèmes d'adsorption sur surfaces hétérogènes :

- augmentation de la capacité d'adsorption avec C_0 ,
- diminution du rendement d'élimination,
- allongement du temps d'équilibre,
- transition progressive vers un régime contrôlé par diffusion intraparticulaire.

Ces observations confirment que le processus est gouverné par un équilibre dynamique entre transfert de masse, disponibilité des sites et interactions interfaciales.

5.1.4. Effet de l'agitation : contrôle hydrodynamique et transfert de masse

L'agitation joue un rôle central dans les systèmes d'adsorption en phase liquide, car elle influence directement :

- l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique entourant les particules,
- le coefficient de transfert de masse externe,
- la dispersion des particules dans la suspension,
- l'homogénéité du système réactionnel.

Dans un système solide–liquide, la résistance globale au transfert peut être décomposée en

1. Résistance externe (diffusion à travers la couche limite)
2. Diffusion intraparticulaire
3. Interaction de surface

L'augmentation de la vitesse d'agitation agit principalement sur la première composante.

5.1.4.1 Pomme de pin

La figure 5.9 montre que le rendement d'élimination augmente significativement lorsque la vitesse d'agitation passe de 300 à 900 tr/min, avec une amélioration d'environ 18 %.

Cette augmentation peut être expliquée par :

- La réduction de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.
- L'augmentation du coefficient de transfert de masse externe.
- Une meilleure dispersion des particules dans la solution.
- Une diminution des zones de stagnation.

Selon les principes du transfert de masse, le coefficient de transfert externe (k_f) augmente avec le régime turbulent, ce qui favorise la migration rapide des molécules de BM vers la surface adsorbante. La phase initiale de la cinétique devient ainsi moins limitée par la diffusion externe.

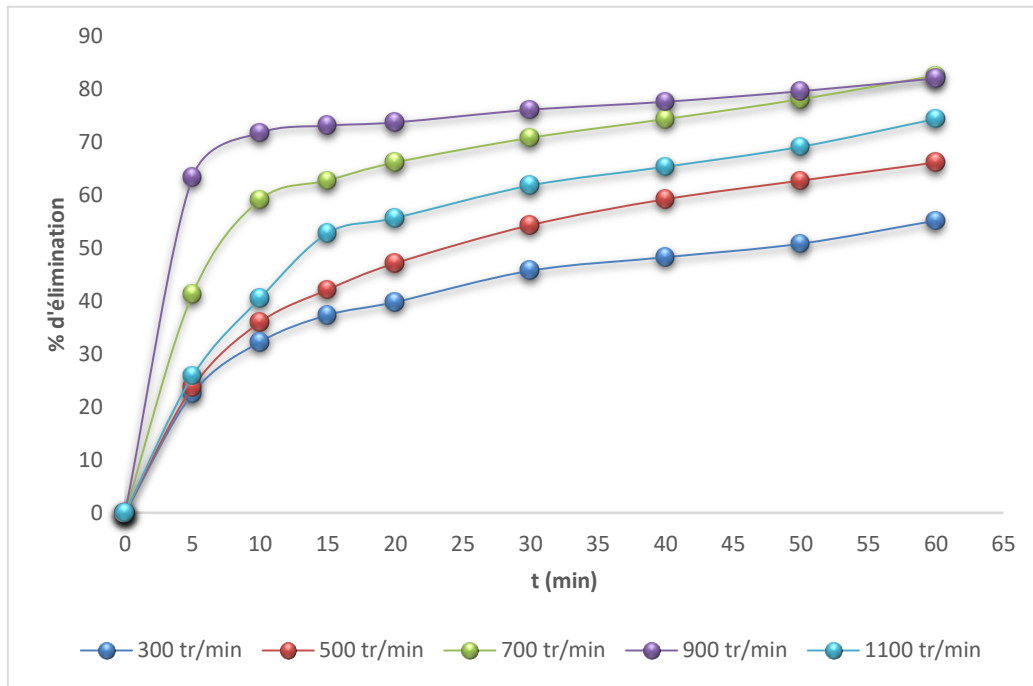


Figure 5.9. Effet de la vitesse d'agitation de la solution sur le rendement d'adsorption du BM.

Conditions : $C_0 = 20$ mg/L, $m_{ads} = 3$ g/L, pH = 10,3, $T = 23$ °C

Au-delà de 900 tr/min, une diminution du rendement d'environ 8 % est observée à 1100 tr/min. Ce comportement non monotone suggère l'existence d'un régime hydrodynamique optimal.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette baisse :

1. Turbulence excessive :

Une agitation trop élevée peut provoquer une désorganisation locale du contact solide-liquide, réduisant le temps de résidence des molécules à proximité de la surface.

2. Effet de désorption partielle :

Les forces hydrodynamiques importantes peuvent perturber les interactions faibles (Van der Waals, liaisons hydrogène) et favoriser un détachement partiel.

3. Formation de vortex ou cavitation locale :

À haute vitesse, l'homogénéité peut paradoxalement diminuer.

Ainsi, la vitesse optimale de 900 tr/min correspond à un compromis entre :

- Transfert externe maximal,
- Stabilité du système,
- Maintien des interactions interfaciales.

5.1.4.2. Pelures d'amande (PA)

Pour les pelures d'amande, l'optimum est atteint à 700 tr/min, au-delà duquel l'effet de l'agitation devient négligeable.

Ce comportement indique que :

- La résistance externe n'est plus limitante au-delà de 700 tr/min.
- Le système devient contrôlé par la diffusion intraparticulaire.
- L'augmentation supplémentaire de l'agitation n'améliore pas l'accès aux pores internes.

La différence entre PP (900 tr/min) et PA (700 tr/min) peut être attribuée à :

- une structure poreuse différente,
- une densité particulaire distincte,
- une granulométrie différente,
- une distribution de sites active spécifique à chaque biomatériau.

Les PA semblent présenter une meilleure accessibilité initiale des sites actifs, ce qui réduit la dépendance au transfert externe

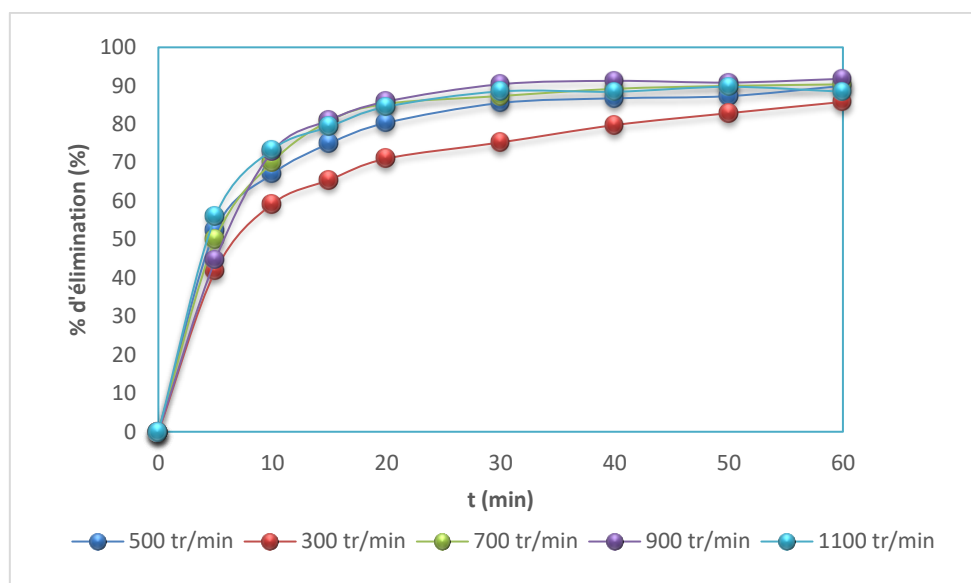


Fig.5.10. Effet de l'agitation sur le rendement d'élimination $C_0 = 20$ mg/L, $m = 3$ g/l, $\text{pH} = 6$, $d = [1-3$ mm], $T = 23$ °C

Table 5.1 : Analyse comparative des deux adsorbants

Paramètre	PP	PA
Vitesse optimale	900 tr/min	700 tr/min
Sensibilité à l'agitation	Forte	Modérée
Limitation dominante initiale	Diffusion externe marquée	Diffusion interne plus précoce

Ces résultats confirment que :

- Pour la PP, le contrôle hydrodynamique est plus important.
- Pour les PA, le mécanisme devient rapidement contrôlé par diffusion interne.

L'étude de l'agitation confirme que le processus d'adsorption n'est pas instantané mais résulte d'un équilibre dynamique entre :

- transfert de masse externe,
- diffusion intraparticulaire,
- interaction de surface.

À faible agitation, le contrôle externe est dominant.

À agitation optimale : il y a équilibre entre diffusion et adsorption.

À agitation excessive : une perturbation interfaciale s'installe.

L'effet de l'agitation met en évidence :

- la nature multi-étapes du mécanisme,
- l'importance du transfert de masse externe,
- l'existence d'un régime hydrodynamique optimal propre à chaque adsorbant.

Ces observations renforcent l'interprétation selon laquelle l'adsorption du BM sur ces biomatériaux est gouvernée par un contrôle mixte diffusion–interaction.

5.2. Modélisation approfondie de la cinétique d'adsorption

L'analyse cinétique constitue une étape essentielle pour identifier :

- la nature des interactions adsorbant–adsorbat,
- l'étape limitante du processus,
- la hiérarchie des résistances au transfert de masse,
- le régime de contrôle (externe, interne ou réactionnel).

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la poudre de pomme de pin (PP) et les pelures d'amande (PA) a été modélisée à l'aide de plusieurs approches cinétiques classiques :

- Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren),
- Modèle pseudo-second ordre,
- Modèle d'Elovich,
- Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber–Morris).

Cette pluralité d'approches permet d'obtenir une vision intégrée du mécanisme.

5.2.1. Modèle de Lagergren : pseudo-premier ordre

5.2.1.1 Fondement théorique

Le modèle pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren (1898), repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à un instant t (q_t) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

où :

- k_1 est la constante cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}),
- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),
- q_t est la capacité à l'instant t .

La forme linéaire de cette équation permet de déterminer les paramètres du modèle. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Les figures 5.11 et 5.12 représentent donc la variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

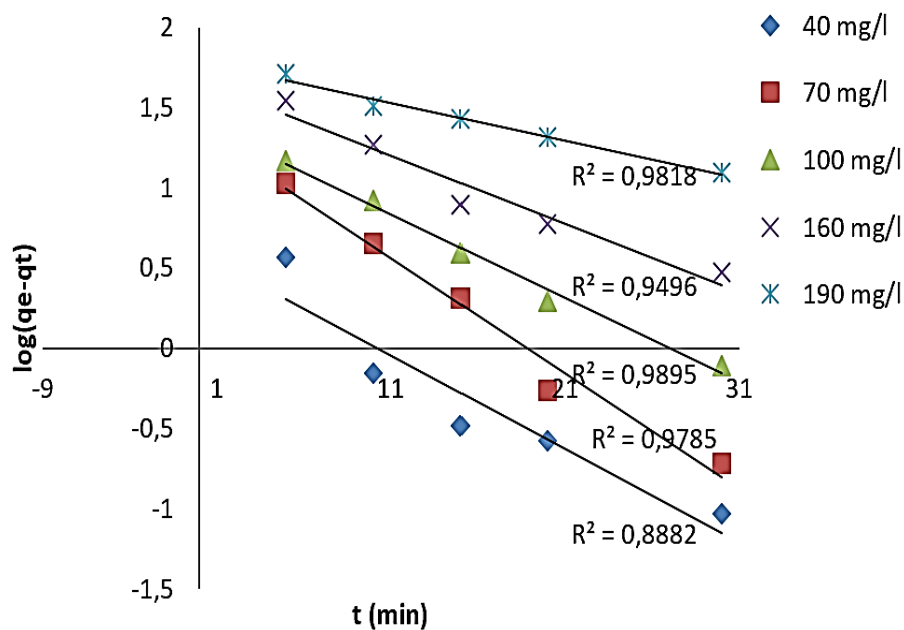


Figure 5.11. Modèle du pseudo premier ordre pour les PP

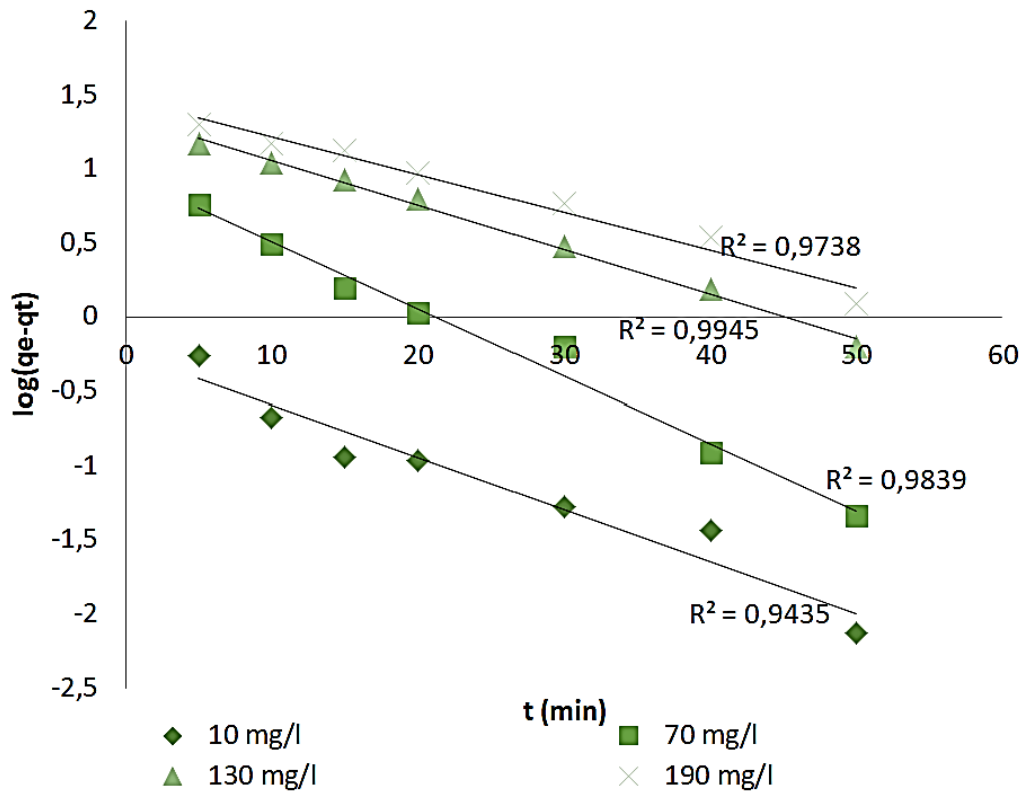


Figure 5.12. Modèle du pseudo premier ordre pour les PA

Le modèle suppose que :

1. L'adsorption se déroule principalement sur des sites homogènes.
2. La vitesse dépend uniquement de la fraction de sites non occupés.
3. Le transfert de masse externe n'est pas limitant.
4. Le processus est essentiellement contrôlé par la disponibilité des sites de surface.

Ce modèle décrit généralement des systèmes où :

- l'adsorption initiale est rapide,
- puis ralentit progressivement à mesure que les sites se saturent.

Bien que les coefficients de détermination (R^2) obtenus soient relativement élevés, l'analyse comparative entre :

- les valeurs expérimentales de q_e ,
- les valeurs calculées à partir du modèle, révèle des écarts significatifs.

Les quantités adsorbées théoriques sont systématiquement inférieures aux valeurs expérimentales.

Cela indique que :

- Le modèle sous-estime la capacité réelle du système.
- L'hypothèse d'un contrôle simple par occupation des sites n'est pas suffisante.
- Le mécanisme réel est plus complexe qu'un simple processus de premier ordre.

L'écart observé peut être attribué à plusieurs facteurs :

Les biomatériaux lignocellulosiques présentent :

- une distribution non uniforme des énergies de sites,
- des pores de tailles variées,
- des groupements fonctionnels multiples.

Le modèle pseudo-premier ordre suppose implicitement une homogénéité énergétique qui n'est pas réaliste ici.

Le modèle ne prend pas en compte :

- la diffusion dans les pores,
- la résistance interne,
- la redistribution des molécules dans la matrice.

Or, les résultats expérimentaux montrent clairement un comportement en deux phases, typique d'un contrôle mixte.

À faible agitation ou à forte concentration initiale, la résistance externe peut influencer la cinétique initiale, ce que le modèle ne considère pas.

Le fait que les q_e calculés soient inférieurs aux q_e expérimentaux indique que :

- Le modèle ne capture pas la phase d'adsorption rapide initiale correctement.
- Il ne décrit pas adéquatement la contribution des sites à haute énergie.
- Il ignore la possibilité d'interactions multiples simultanées.

Ce comportement est typique des systèmes où :

- l'adsorption n'est pas purement contrôlée par une seule étape réactionnelle,
- plusieurs mécanismes coexistent.

Le modèle de Lagergren fournit une description qualitative acceptable de la tendance cinétique, mais il échoue à reproduire quantitativement les capacités d'adsorption observées.

Cela suggère que :

- le mécanisme ne peut être réduit à une simple dépendance linéaire vis-à-vis des sites disponibles,
- la cinétique est influencée par des phénomènes supplémentaires (diffusion interne, hétérogénéité énergétique, interactions intermoléculaires).

Ainsi, bien que le modèle puisse être utilisé comme première approximation, il ne constitue pas le modèle cinétique le plus représentatif du système étudié.

5.2.2. Modèle pseudo-second ordre : analyse cinétique et interprétation énergétique

Le modèle pseudo-second ordre repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré du nombre de sites actifs non occupés. Il s'exprime sous la forme différentielle :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

où :

- q_t est la quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- k_2 est la constante cinétique de pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

5.2.2.1. Hypothèses implicites du modèle

Le modèle suppose que :

1. La vitesse est contrôlée par l'occupation des sites actifs.
2. L'adsorption implique des interactions fortes entre adsorbant et adsorbat.
3. Le transfert externe n'est pas limitant.
4. L'étape déterminante dépend de la disponibilité des sites.

Cependant, il est important de souligner que le terme « pseudo » indique qu'il s'agit d'un modèle empirique : l'ordre 2 ne correspond pas nécessairement à une réaction chimique d'ordre 2 au sens strict.

5.2.2.2. Analyse des résultats expérimentaux

Dans le cas des PP et des PA, le modèle pseudo-second ordre présente :

- des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,999,
- une excellente concordance entre q_e calculé et q_e expérimental,
- une cohérence sur l'ensemble des concentrations étudiées.

Cette concordance indique que le modèle reproduit fidèlement la cinétique globale du système.

5.2.2.3. Interprétation physique et énergétique

La forte corrélation suggère que :

- La vitesse d'adsorption dépend fortement de la population des sites actifs.
- Les interactions entre BM et surface ne sont pas purement diffusives.
- L'étape limitante est associée à un processus d'adsorption contrôlé par interaction.

5.2.2.4. Signification énergétique

Dans de nombreux systèmes, l'ajustement au pseudo-second ordre est associé à une adsorption impliquant :

- des forces électrostatiques importantes,
- des interactions $\pi-\pi$,
- des liaisons hydrogène,
- voire une chimisorption partielle.

Cependant, il serait scientifiquement imprudent d'affirmer que l'ordre 2 prouve une chimisorption.

En réalité, ce modèle reflète que :

- La vitesse dépend fortement du nombre de sites disponibles.
- L'énergie d'adsorption des premiers sites est élevée.
- Le processus ralentit à mesure que des sites moins énergétiques sont occupés.

Cela est cohérent avec une surface hétérogène décrite par l'isotherme de Freundlich.

5.2.2.5. Paramètre k_2 : signification physicochimique

La constante k_2 représente la vitesse apparente d'adsorption. Une augmentation de k_2 peut indiquer :

- une plus grande affinité entre BM et surface,
- une énergie d'activation plus faible,
- une meilleure accessibilité des sites.

La diminution de k_2 avec l'augmentation de la concentration initiale peut traduire :

- un effet de saturation,
- une augmentation de la résistance diffusionnelle interne,
- une occupation progressive de sites de plus faible énergie.

V.2.2.6. Comparaison avec le modèle pseudo-premier ordre

Contrairement au modèle de Lagergren :

- Le pseudo-second ordre prédit correctement q_e .
- Il capture la phase initiale rapide.
- Il reflète mieux la contribution combinée diffusion–interaction.

Cela suggère que le mécanisme global n'est pas limité par une simple diffusion externe, mais par un processus impliquant la surface active.

5.2.2.7. Relation avec la diffusion intraparticulaire

Bien que le pseudo-second ordre offre un excellent ajustement global, les courbes de Weber–Morris indiquent que la diffusion interne intervient également.

Cela signifie que :

- Le pseudo-second ordre décrit la cinétique apparente.
- Il ne distingue pas explicitement les contributions diffusionnelles.
- Il intègre implicitement plusieurs mécanismes en un paramètre global.

Le modèle doit donc être interprété comme un modèle global empirique et non comme une preuve directe d'un mécanisme unique.

5.2.2.8. Analyse multi-échelle du mécanisme

La combinaison des résultats suggère :

1. Diffusion externe rapide (contrôle hydrodynamique).
2. Interaction forte sur sites énergétiques élevés.
3. Diffusion intraparticulaire progressive.
4. Redistribution énergétique sur surface hétérogène.

Le pseudo-second ordre traduit la dominance de l'étape d'adsorption de surface dans le régime global.

Le modèle pseudo-second ordre décrit avec une grande précision la cinétique d'adsorption du BM sur la PP et les PA.

Il suggère :

- une dépendance forte à la disponibilité des sites actifs,
- une implication d'interactions interfaciales significatives,
- un contrôle cinétique mixte où l'adsorption de surface joue un rôle déterminant.

Cependant, il ne constitue pas une preuve directe d'une chimisorption stricte, mais plutôt d'un mécanisme physicochimique complexe intégrant diffusion et interaction.

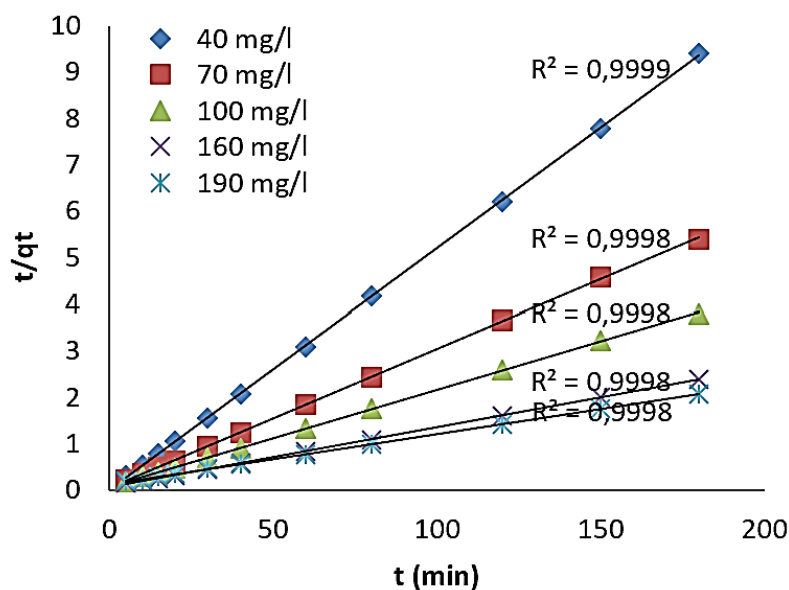


Figure 5.13. Modèle pseudo second ordre pour les PP

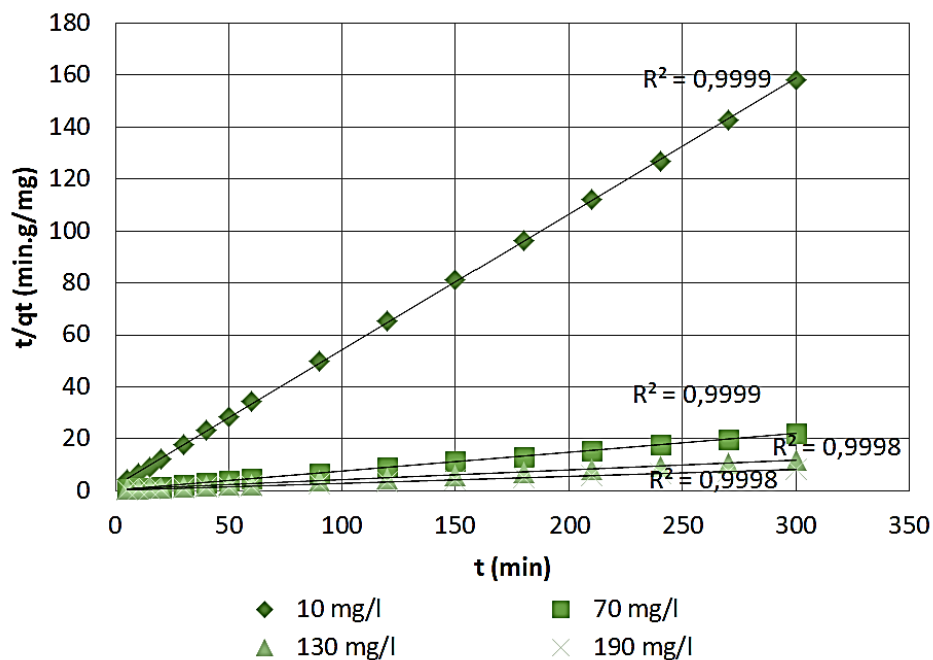


Figure 5.14. Modèle pseudo second ordre pour les PA

Tableau 5.1 : Paramètres des modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour les PA

Pseudo premier ordre					Pseudo second ordre			
C_0 (mg/L)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	q_e (mg/g)	q_{exp} (mg/g)
10	0.938	0.0587	0.574	1.646	0.9999	0.128	1.914	1.646
70	0.983	0.0695	9.17	13	0.9998	0.019	13.81	13
130	0.994	0.104	22.993	25.17	0.9998	$4.36 \cdot 10^{-3}$	26.38	25.17
190	0.973	0.081	29.5	36	0.9998	0.0226	38.02	36

Tableau 5.2 : Paramètres des modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour la PP

Pseudo premier ordre					Pseudo second ordre			
C ₀ (mg/L)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	q _{exp} (mg/g)	R ²	K ₂ (g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	q _e (mg/g)	q _{exp} (mg/g)
40	0.8882	0.13	3.94	19.07	0.9999	0.508	19.26	19.07
70	0.9785	0.16	22.59	32.16	0.9998	0.0173	33.44	32.16
100	0.9895	0.12	25.64	45.18	0.9998	6.7.10 ⁻³	47.85	45.18
160	0.9496	0.096	46.79	75.27	0.9998	2.92.10 ⁻³	77.51	75.27
190	0.9818	0.053	60.75	87.18	0.9998	9.2.10 ⁻⁴	92.59	87.18

5.2.3. Diffusion intraparticulaire

Les cinétiques d'adsorption ont été estimées pour comprendre les mécanismes et les étapes limitantes en utilisant le modèle créé par Weber. Ce modèle peut être aligné avec les résultats obtenus lors des expériences.

Dans le modèle de diffusion intraparticulaire (aussi appelé modèle de Weber et Morris), l'ordonnée à l'origine est souvent interprétée comme une indication de l'épaisseur de la couche limite entourant les particules de l'adsorbant.

D'après la figure 5.15, pour chaque concentration les courbes montrent une phase rapide initiale suivie d'une stabilisation progressive de qt au fil du temps. Cette forme suggère que la diffusion intraparticulaire joue un rôle dans le processus d'adsorption, mais n'est probablement pas l'unique étape limitante. Si la diffusion intraparticulaire était le seul mécanisme contrôlant, les courbes seraient linéaires et passeraient par l'origine.

Si on prend seulement la partie représentant la diffusion dans la couche limite (première étape du processus), on peut avoir une certaine linéarité avec des intersections proches, mais différentes, de zéro.

Ainsi, bien que la diffusion intraparticulaire contribue fortement à l'adsorption, d'autres mécanismes, comme la diffusion externe ou des interactions de surface, semblent également être importants dans ce cas.

Si la courbe qt en fonction de $t^{(1/2)}$ est linéaire mais que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle et c'est le cas de toutes les concentrations selon le tableau 5.3, cela signifie qu'une diffusion externe ou une résistance (très faible) à la surface de l'adsorbant joue un rôle dans le processus d'adsorption. Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus la résistance de la couche limite est importante. En revanche, si la droite passe par l'origine, cela indique que la diffusion intraparticulaire est probablement le seul mécanisme limitant avec une vitesse d'ordre 2 comme prouvé précédemment.

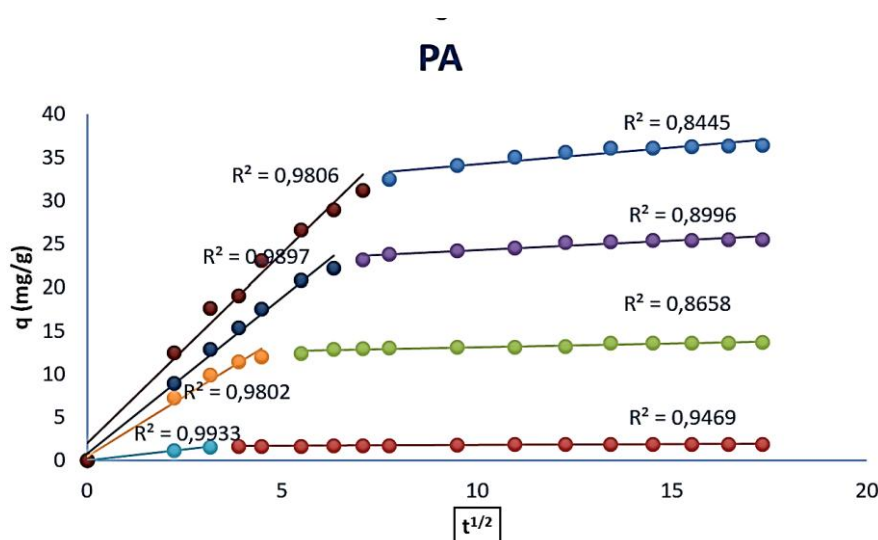


Figure 5.15. Modèle de diffusion intra-particulaire pour les PA.

Pour les PP (figure 5.16), toutes les concentrations montrent deux phases principales de diffusion, caractérisées par des segments linéaires différents :

Cette figure suggère une phase initiale de diffusion rapide. Dans les premiers instants, la pente est raide, indiquant une adsorption rapide due à la diffusion du soluté à travers la surface externe de l'adsorbant, et une phase lente (diffusion intraparticulaire) où la pente diminue avec le temps, reflétant une diffusion plus lente à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

Aucune droite ne passe par l'origine ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante dans l'adsorption du BM sur les PP.

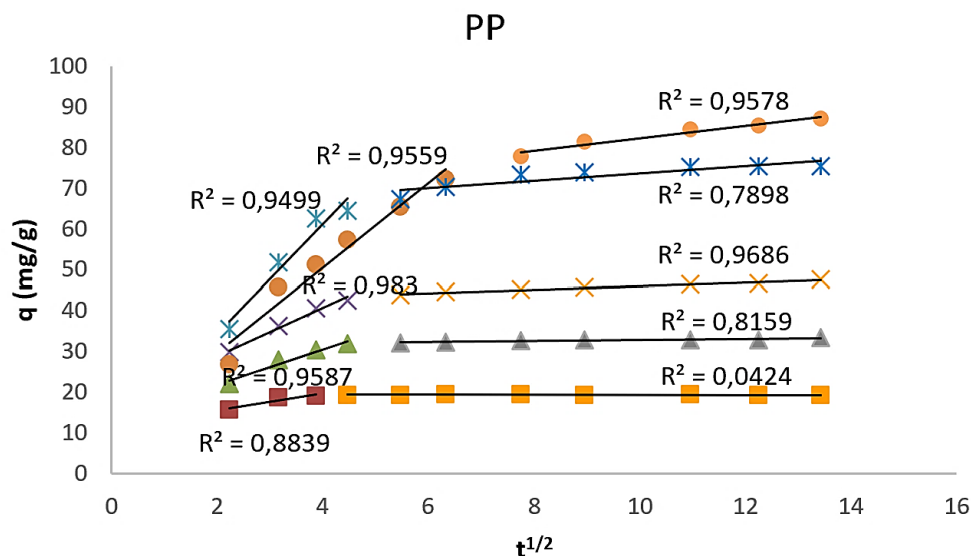


Figure 5.16. Modèle de diffusion intraparticulaire pour les PP.

D'après le tableau 5.3, présentant les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire, on constate que l'augmentation de la concentration initiale du soluté augmente la vitesse d'adsorption pour les deux adsorbants et pendant toutes les étapes d'adsorption.

Tableau 5.3 : Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire

Pomme de pin			Pelures d'amande		
Phase initiale					
C (mg/L)	kp	I	C (mg/L)	kp	I
10	2.1231	11.262	10	0.4953	0.0217
40	4.3876	12.918	70	2.7785	0.4967
70	5.843	17.206	130	3.6053	0.8111
160	13.397	7.4797	190	4.3753	2.0575
190	10.425	8.6821	/	/	/
Phase finale					
10	0.0072	19.345	10	0.0198	1.5863
40	0.1194	31.616	70	0.0873	12.257
70	0.4291	41.7	130	0.2192	22.066
160	0.9137	64.486	190	0.3768	30.448
190	1.5471	66.751	/	/	/

5.2.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (Hasley, 1952) décrit le comportement de la chimisorption entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce modèle peut être exprimé en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e - \beta q^t \quad (5)$$

où :

- α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) représente la vitesse initiale d'adsorption,
- β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) est un paramètre lié à l'énergie d'activation apparente et à la couverture de surface,
- q_t est la quantité adsorbée à l'instant t .

La forme linéaire de ce modèle est la suivante :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

Les paramètres de ce modèle sont déterminés par le tracé de la fonction $qt = f(\ln(t))$. Cette dernière est donnée dans les figures 5.17 et 5.18.

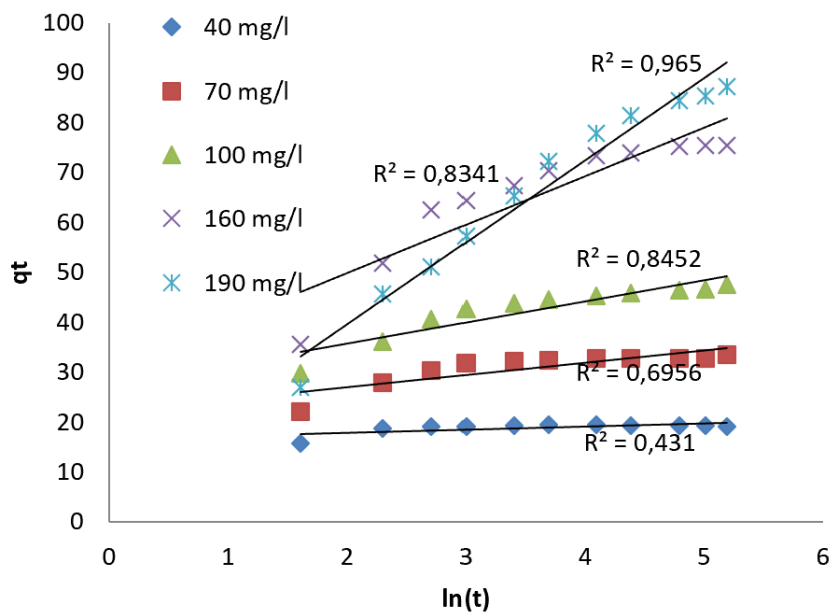


Figure 5.17. Modèle d'Elovich pour les PP

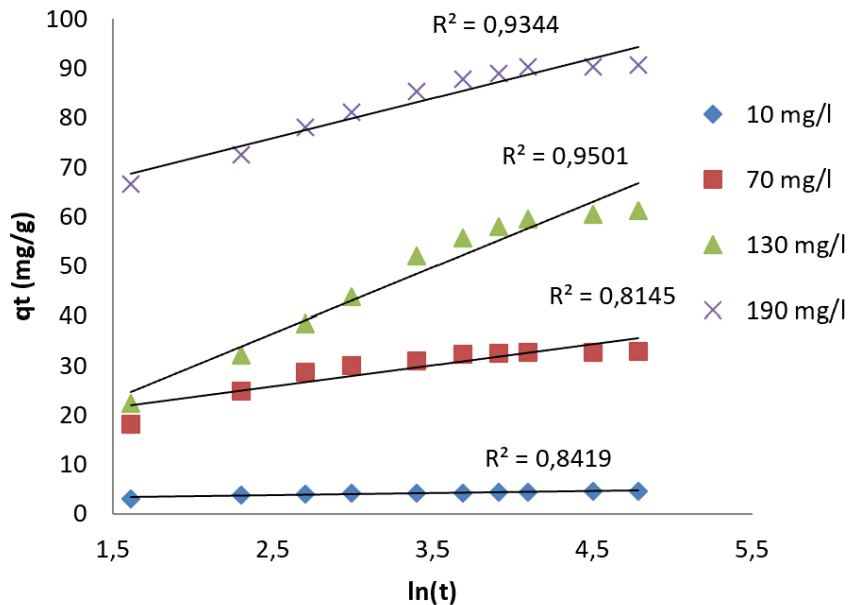


Figure 5.18. Modèle d'Elovich pour les PA

A partir du tableau 5.4, la valeur de α (vitesse d'adsorption initiale) augmente avec la concentration initiale du BM, atteignant des valeurs extrêmement élevées (jusqu'à $5,36 \cdot 10^{11}$ pour 190 mg/L). Cela montre que, pour des concentrations élevées, l'adsorption initiale est très rapide. Cependant, l'augmentation exponentielle de α à 190 mg/L peut indiquer des phénomènes atypiques, tels que : une forte interaction entre le BM et les PP ou une surcharge des sites actifs, conduisant à un comportement non linéaire.

Les valeurs de β varient de 0,0237 à 1,65, indiquant une énergie d'activation de l'adsorption variable en fonction de la concentration c'est-à-dire qu'à des concentrations faibles (40 mg/L), la valeur relativement basse de β suggère une adsorption efficace et homogène, et à des concentrations élevées (190 mg/L), la valeur élevée de β (1,65) reflète une diminution de l'efficacité d'adsorption due à la saturation des sites actifs ou à une hétérogénéité accrue de la surface.

Les valeurs de R^2 diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale, passant de 0,965 à 0,431 ce qui indique qu'à faible concentration (40 mg/L), le modèle d'Elovich décrit bien le processus d'adsorption ($R^2=0,965$). Mais à des concentrations élevées (190 mg/L), l'ajustement devient médiocre ($R^2=0,431$), ce qui suggère que le modèle d'Elovich ne capture pas pleinement les mécanismes en jeu. D'autres phénomènes, tels que la diffusion intraparticulaire ou des interactions compétitives, pourraient dominer.

En conclusion, les valeurs modérées de α et β liées aux faibles concentrations (entre 40 et 100 mg/L), ainsi que les R^2 élevés, montrent que l'adsorption peut être décrite par le modèle d'Elovich. Cela suggère que l'adsorption est principalement contrôlée par des interactions chimiques.

L'augmentation drastique de α lié aux concentrations élevées (160 et 190 mg/L) et les faibles R^2 indiquent que le système atteint un état de saturation où des mécanismes supplémentaires (comme la limitation par la diffusion) jouent un rôle majeur. L'hétérogénéité des sites d'adsorption devient plus prononcée.

Tableau 5.4 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich de l'élimination du BM par les PP

Concentration (mg/L)	α ($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}$)	β ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$)	R^2
40	24,75	0,06	0,965
70	219,62	0,103	0,8341
100	2674,1	0,0237	0,8452
160	24048,8	0,415	0,6956
190	$5,36 \cdot 10^{11}$	1,65	0,431

D'après le tableau 5.5, α varie de 17,18 (pour 130 mg/L) à 7603,13 (pour 190 mg/L), avec une valeur élevée pour 10 mg/L (308,35) ce qui indique que les sites d'adsorption disponibles ne sont pas saturés, permettant une interaction rapide avec le BM. À 190 mg/L, la valeur de α est extrêmement élevée, ce qui montre une adsorption initiale très rapide à haute concentration, qui est probablement due à une forte pression de diffusion à partir de la solution concentrée. Cependant, cette vitesse initiale pourrait aussi refléter une saturation rapide des sites actifs.

β diminue de 2,42 (à 10 mg/L) à 0,0757 (à 130 mg/L), avant d'augmenter légèrement à 0,123 (à 190 mg/L). Une valeur élevée de β à 10 mg/L suggère une adsorption plus difficile, probablement due à une faible concentration de soluté, où l'interaction avec les sites d'adsorption peut être limitée. La diminution de β entre 70 et 130 mg/L montre que l'adsorption devient plus favorable avec l'augmentation de la concentration, probablement en raison de la

disponibilité suffisante de molécules de BM pour interagir avec les sites actifs. À 190 mg/L, l'augmentation de β peut indiquer une saturation des sites actifs ou une compétition pour les sites restants.

En conclusion, pour les faibles concentrations l'adsorption est rapide, mais les valeurs modérées de R^2 et les β relativement élevées suggèrent que la diffusion de surface pourrait limiter l'efficacité d'adsorption.

Pour les concentrations modérées (130 mg/L), le modèle d'Elovich fournit un ajustement optimal ($R^2=0,9501$). La faible valeur de β (0,0757) indique que l'énergie d'activation pour l'adsorption est faible, ce qui correspond à un processus favorable.

Pour les concentrations élevées (190 mg/L) l'adsorption initiale est extrêmement rapide, mais l'augmentation de β (0,123) montre que la saturation des sites actifs commence à influencer le processus.

Tableau 5.5 : Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich de l'élimination du BM par les PA

Concentration (mg/L)	α ($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}$)	β ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$)	R^2
10	308,35	2,42	0,8419
70	144,23	0,234	0,8145
130	17,18	0,0757	0,9501
190	7603,13	0,123	0,9344

5.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption joue un rôle crucial dans la compréhension du mécanisme d'adsorption. Il explique comment les molécules de l'adsorbat se répartissent entre la phase liquide et la phase solide. Diverses isothermes d'adsorption sont utilisées pour établir une corrélation de l'équilibre d'adsorption lors de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants. Parmi les isothermes célèbres figurent les modèles de Langmuir et de Freundlich (Sadeek et al., 2015).

La figure 5.19 illustre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration d'équilibre à deux températures : 20 °C et 40 °C. L'isotherme observée pour les PP semble être de type I à 40 °C, mais à 20 °C elle ressemble plutôt au type II. Pour les pelures d'amande les deux courbes sont de type II. Les isothermes de type I sont associées à des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement réduites, où la capacité d'adsorption maximale est contrôlée par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne. L'interprétation classique de cette isotherme suggère une adsorption pour une monocouche moléculaire complète. Les isothermes réversibles de type II sont classiquement obtenues avec des solides non poreux ou macroporeux (le cas de nos adsorbants). Elles sont représentatives d'une adsorption multicouche. Le point d'inflexion correspond au remplissage de la monocouche et au départ de l'adsorption multicouche.

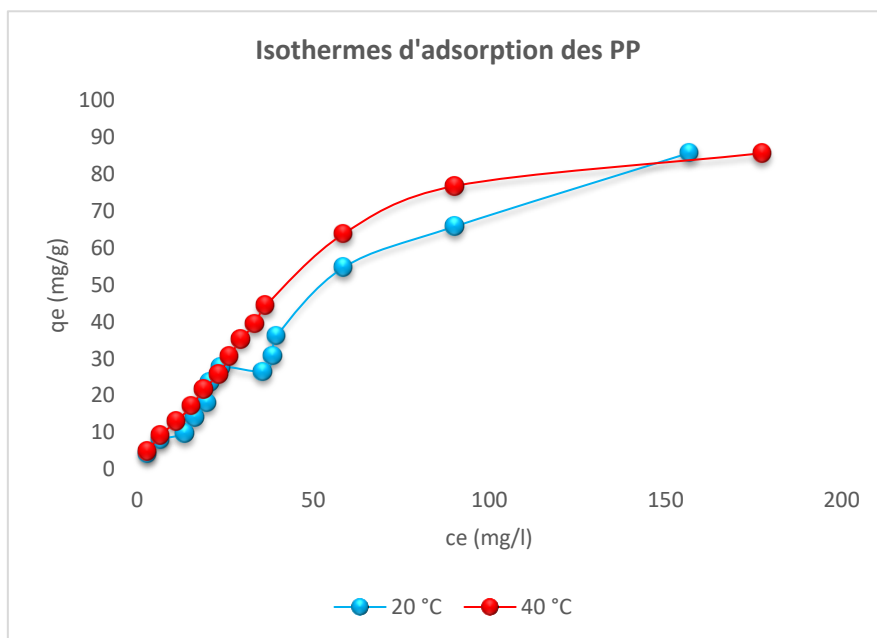


Figure 5.19. Isotherme d'adsorption du MB sur les PP.

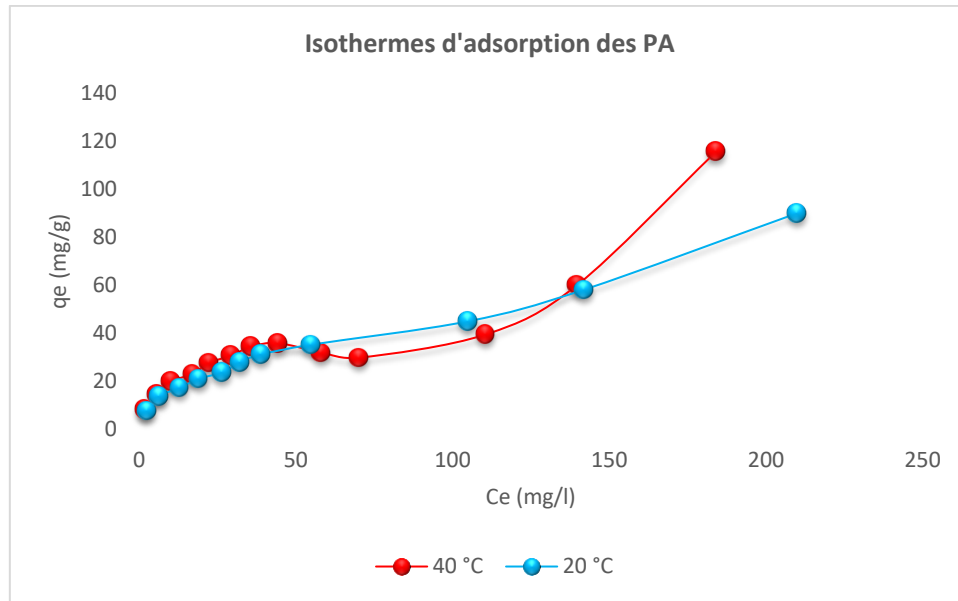


Figure 5.20. Isotherme d'adsorption du MB sur les PA.

5.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur deux hypothèses clés concernant le processus d'adsorption. Tout d'abord, il postule que l'adsorption se déroule à des sites d'adsorption définis et homogènes à l'intérieur de l'adsorbant. Ensuite, il suggère que l'adsorption en monocouche et l'adsorption maximale se produisent lorsque les molécules adsorbées forment une couche entièrement remplie à la surface de l'adsorbant. Dans ce modèle, tous les sites d'adsorption sont supposés avoir la même énergie, et la force intermoléculaire diminue à mesure que la distance par rapport à la surface d'adsorption augmente (Ribeiro et al., 2023).

Le modèle de Langmuir est donné comme suit (Langmuir I, 1918) :

$$q_e = \frac{q_{max}K C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

La forme linéaire II de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

Avec C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée de BM à l'équilibre, q_{max} est la quantité maximale adsorbée de BM et K_L est la constante de Langmuir (L/mg). Les autres formes sont données en Annexe.

Le tracé de cette équation linéaire est donnée dans la figure 5.22 pour les deux adsorbants.

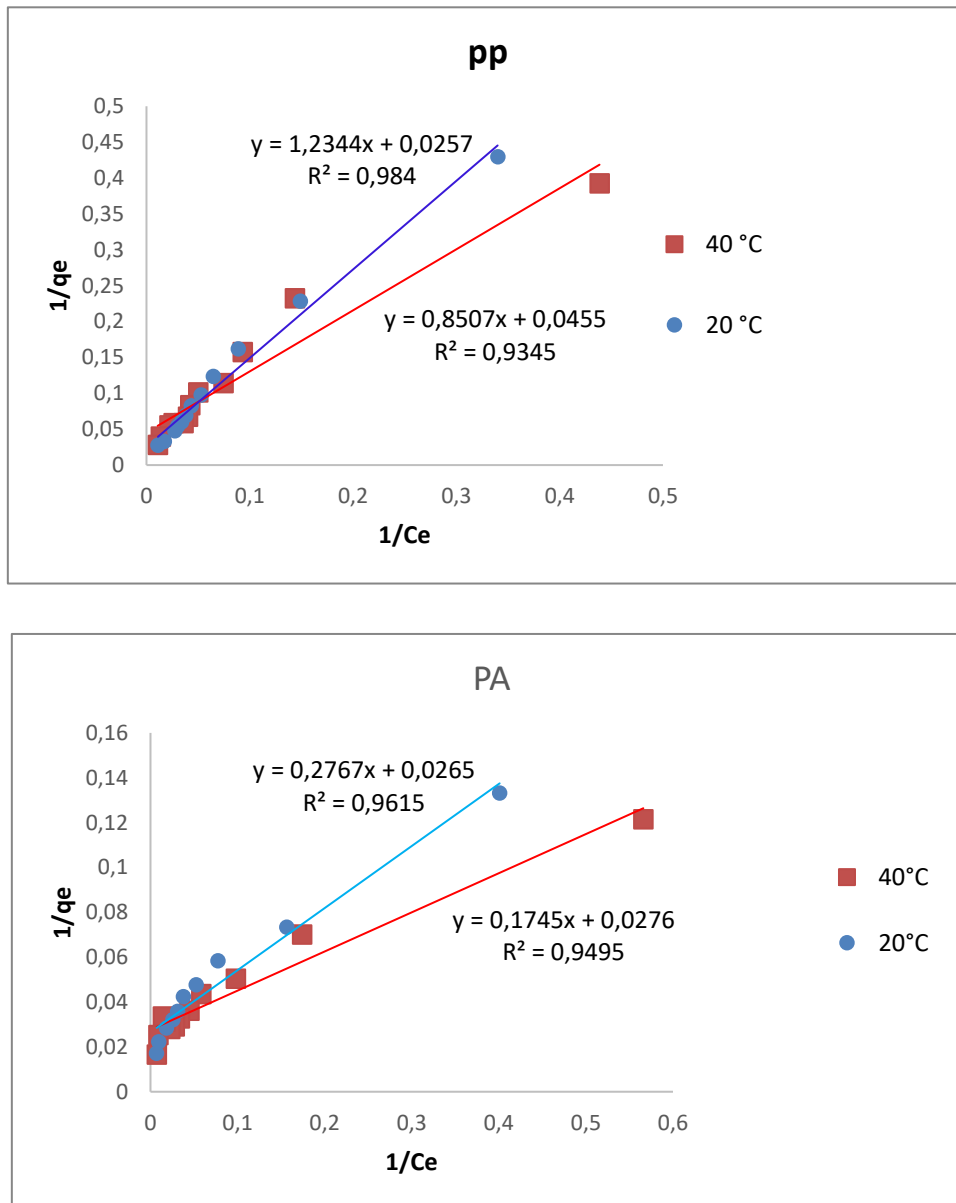


Figure 5.21. Isotherme de Langmuir forme I pour les PP et les PA

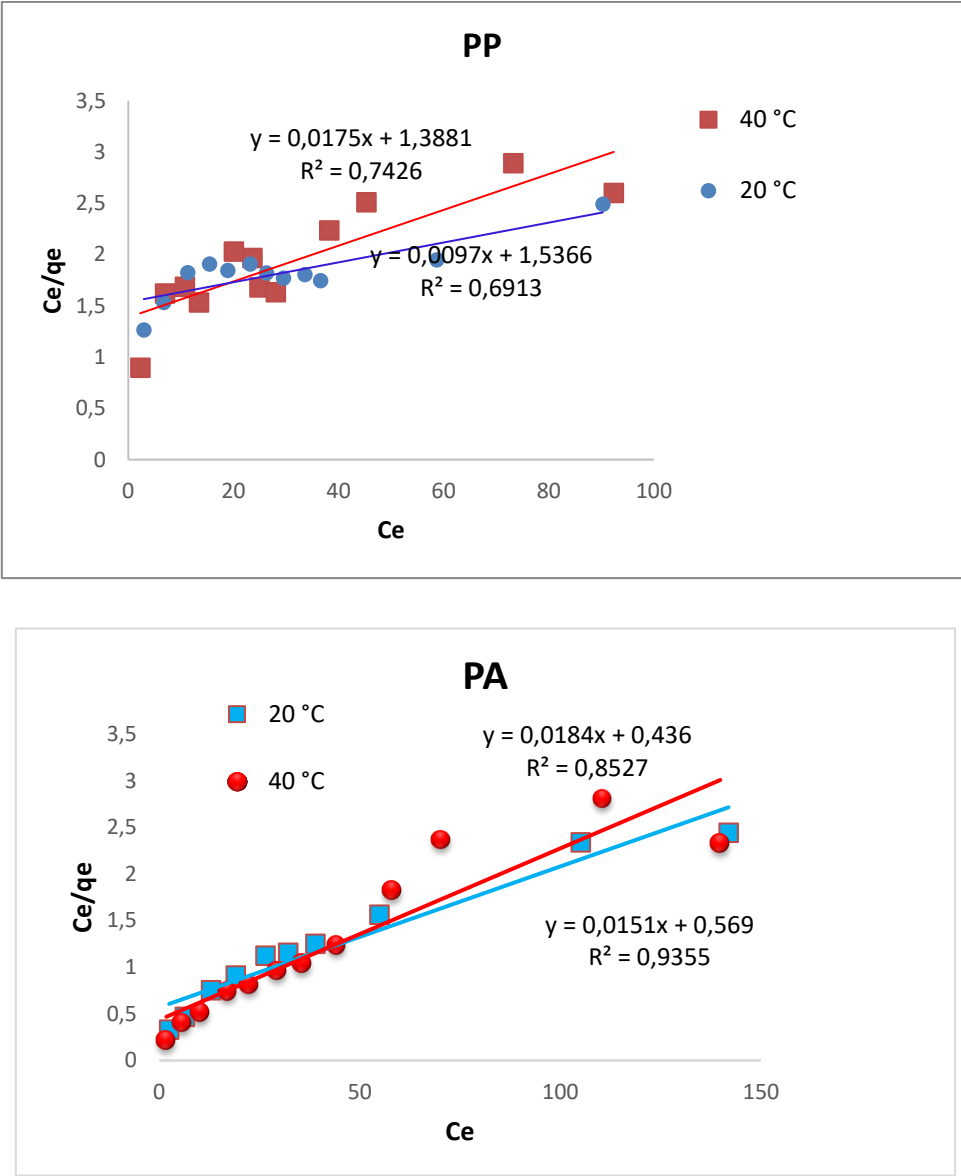


Figure 5.22. Isotherme de Langmuir, forme II

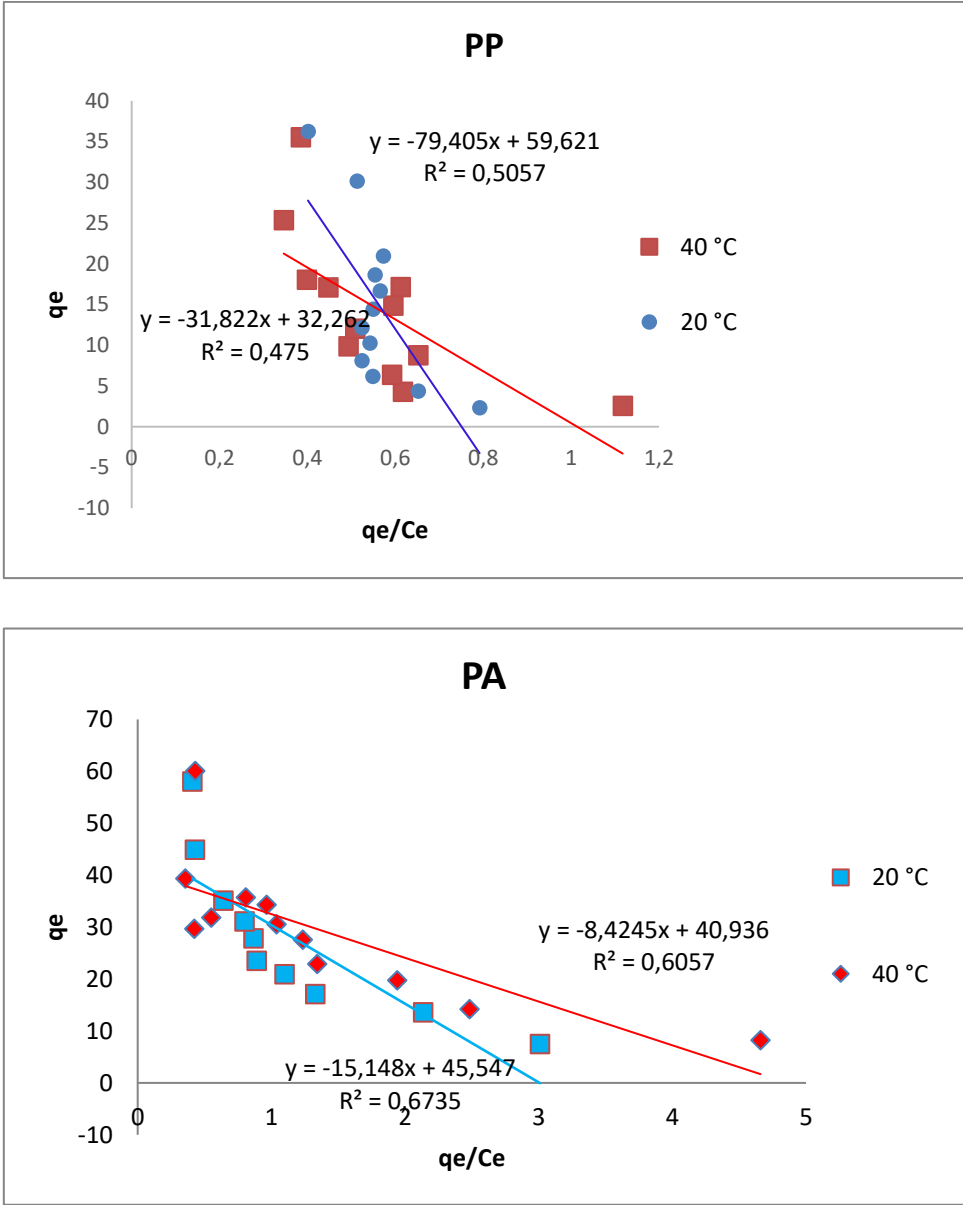


Figure 5.23. Isotherme de Langmuir, forme III

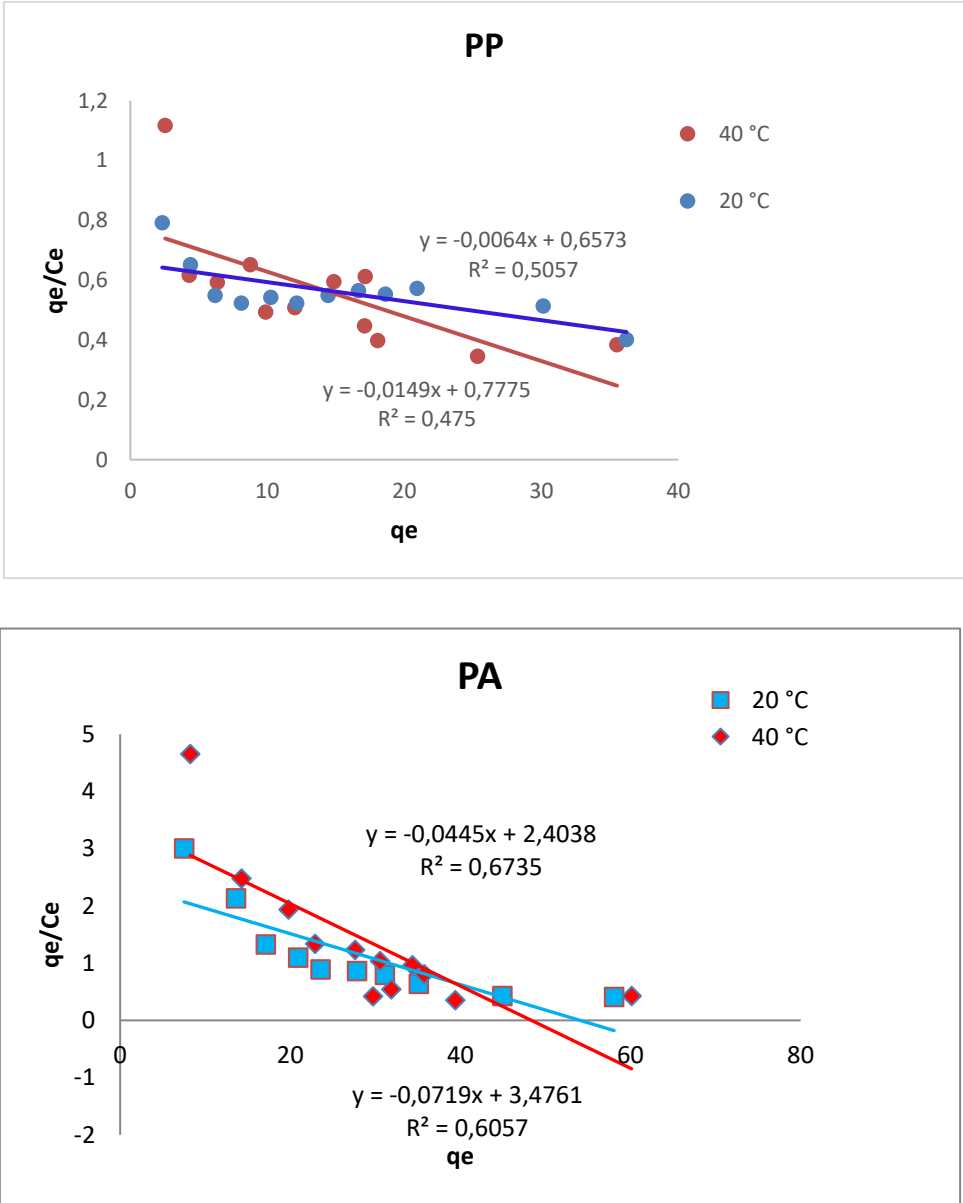


Figure 5.24. Isotherme de Langmuir, forme IV

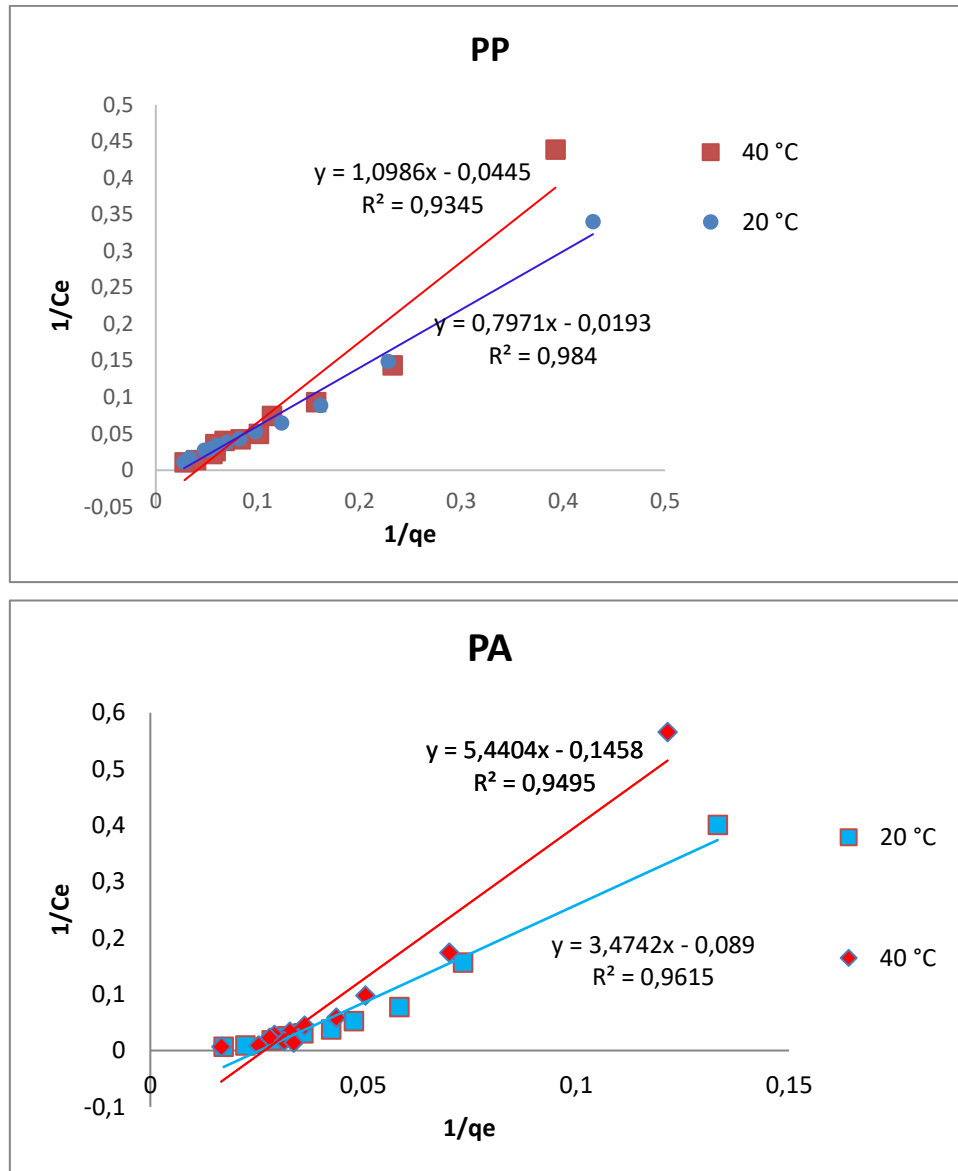


Figure 5.25. Isotherme de Langmuir forme V

5.3.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich explique l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec l'interaction entre les molécules adsorbées. Ce modèle est une équation empirique pouvant être utilisée pour comprendre des systèmes hétérogènes (Freundlich, 1906) et est donné comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_f}} \tag{9}$$

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \tag{10}$$

qe est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), K_F est la constante de Freundlich. Le paramètre K_F est la constante de Freundlich qui explique la capacité d'adsorption relative du biosorbant en corrélation avec l'énergie de liaison. Cette constante est également appelée coefficient de distribution ou d'adsorption, ce qui explique la quantité d'ions BM adsorbés sur le biosorbant pour la concentration à l'équilibre unitaire. La constante n représente le facteur d'hétérogénéité qui clarifie la variation de la linéarité de l'adsorption. L'adsorption est linéaire, si $n = 1$; l'adsorption est physique, si $n > 1$; l'adsorption est un produit chimique si $n < 1$.

La représentation graphique (figure 5.26) de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite avec une pente $1/n$ et $\ln(K_F)$ à l'interception du tracé linéaire de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

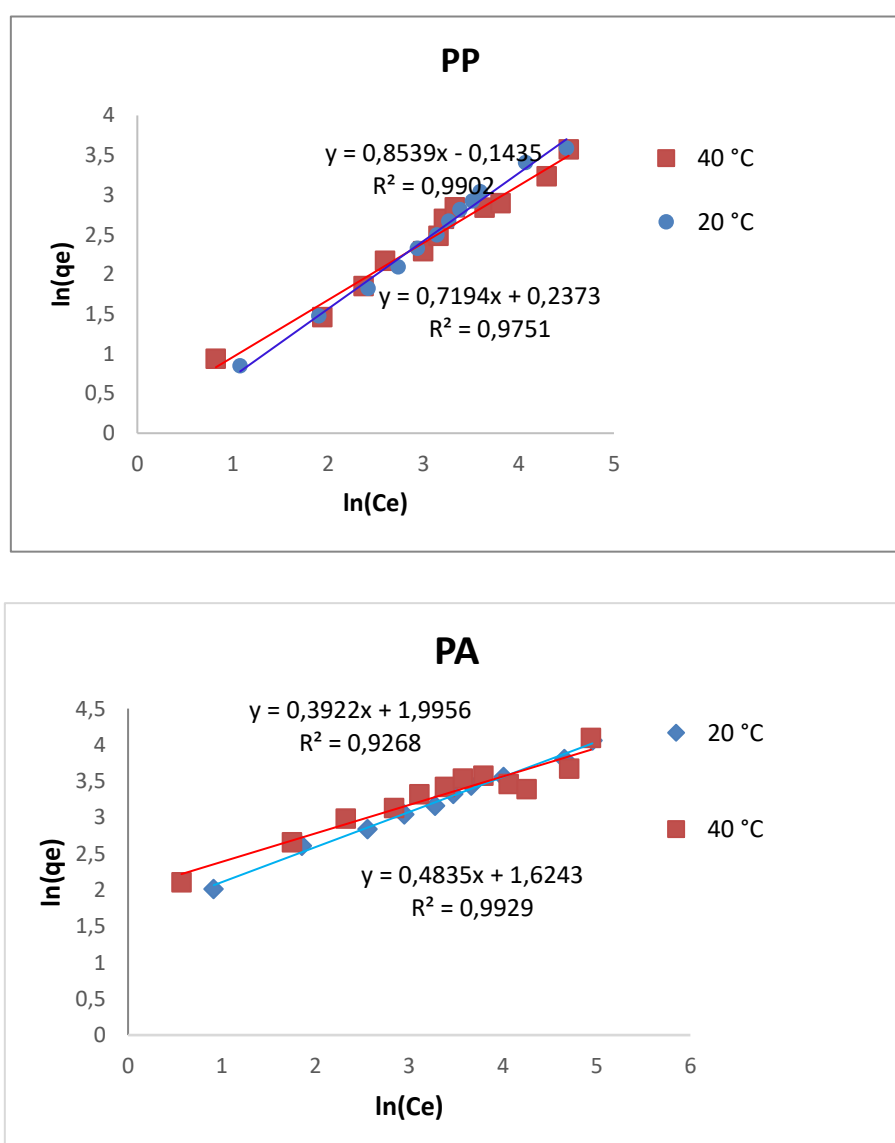


Figure 5.26. Isotherme de Freundlich pour les PP et les PA

5.3.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est donné comme suit (Temkin, 1940) :

$$q_e = B_T \ln(K_T C_e) \quad (11)$$

Selon l'expression de l'isotherme de Temkin, l'énergie d'adsorption de l'ensemble des molécules diminue de manière linéaire avec la distance entre la surface de l'adsorbant et la couche sur laquelle la molécule est adsorbée, en raison des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, l'adsorption se caractérise par une répartition homogène des forces d'attraction, atteignant certaines intensités maximales. Le tracé de q_e en fonction de $\ln(C_e)$ (figure 5.27 et figure 5.28) permet de trouver les constantes de l'isotherme B_T et K_T à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Dans l'ordre donné, K_T représente la constante d'équilibre de liaison ($L \cdot mol^{-1}$) liée aux niveaux maximaux d'énergie, tandis que la constante B_T est associée à la chaleur d'adsorption.

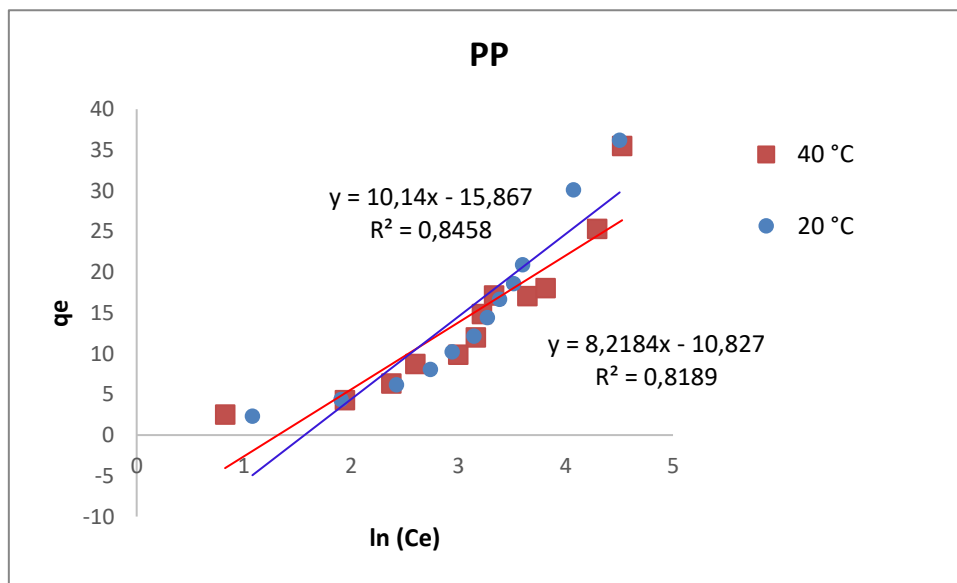


Figure 5.27. Isotherme de Temkin des PP

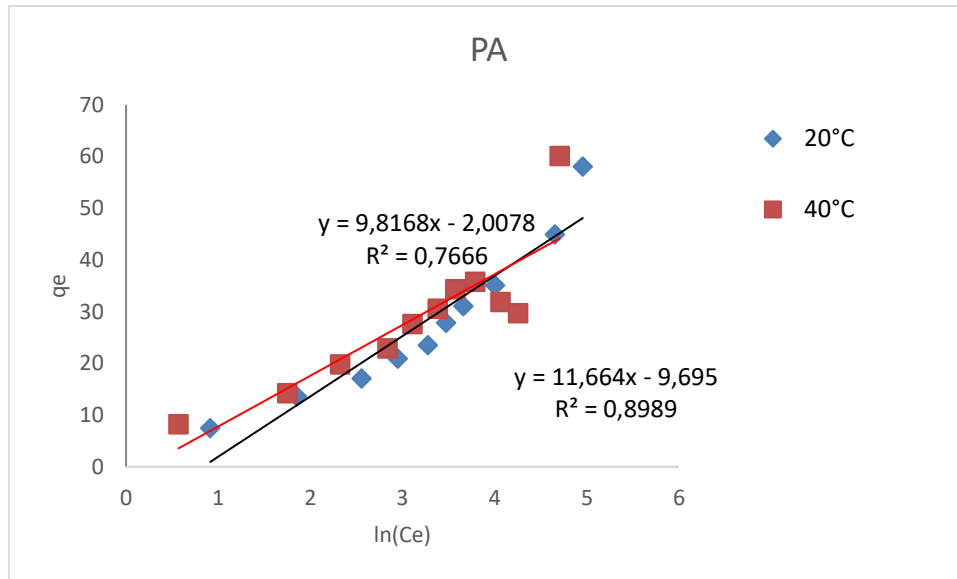


Figure 5.28. Isotherme de Temkin des PA

5.3.4. Isotherme d'Elovich

L'isotherme d'Elovich est basée sur le principe de la cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption ce qui implique la formation de multicouches sur la surface de l'adsorbant. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}} \quad (12)$$

Où : K_E est la constante d'équilibre d'Elovich, q_m est quantité maximale d'adsorption. Ces paramètres sont calculés en traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e en utilisant la forme linéaire suivante (figure 5.29) :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(q_m \cdot K_E) - \frac{q_e}{q_m} \quad (13)$$

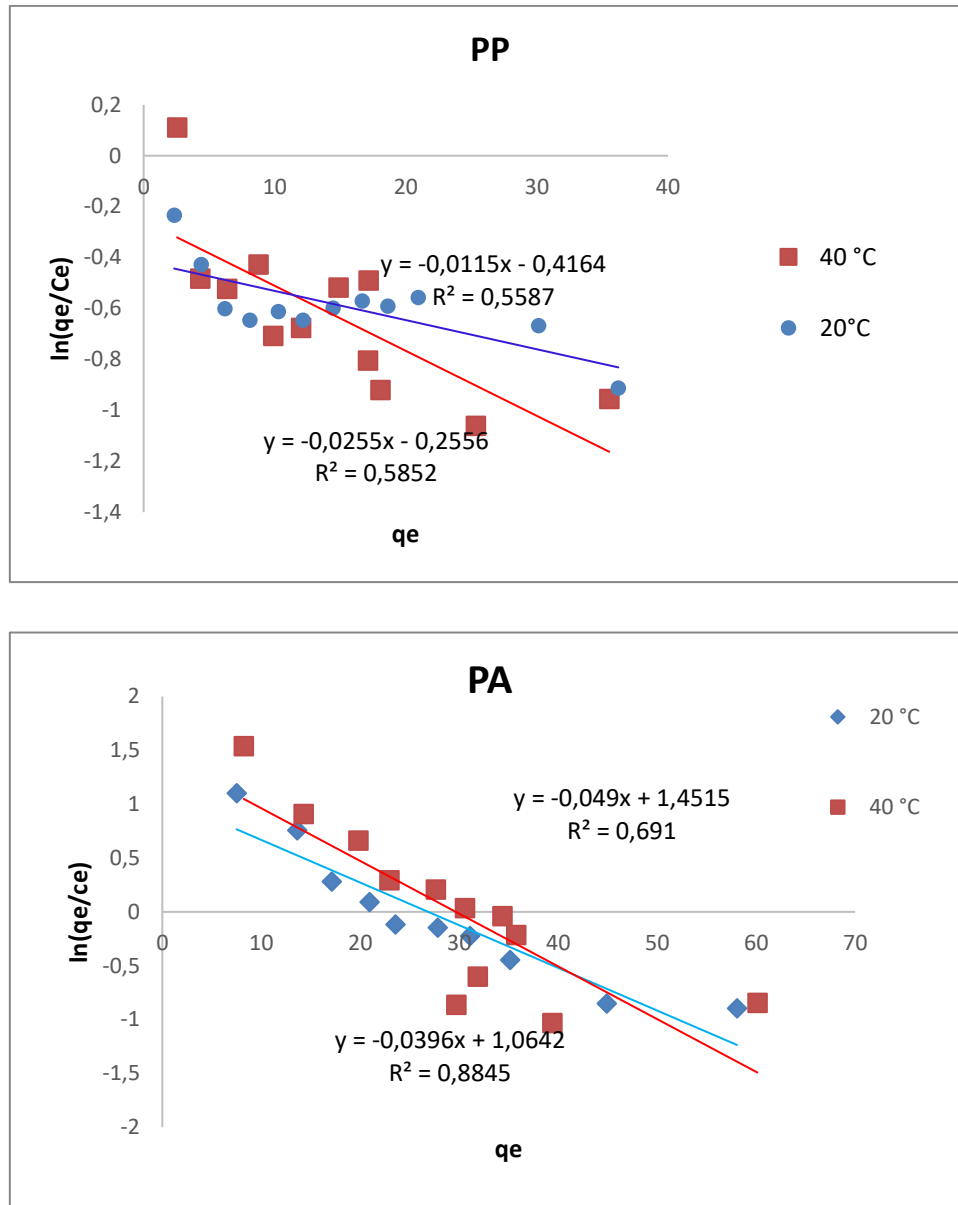


Figure 5.29. Isotherme d'Elovich pour les PP et les PA

Les paramètres des différents modèles d'isothermes de pommes de pin sont donnés dans le tableau 5.6.

Les coefficients de détermination correspondants aux modèles de Langmuir II et V et Freundlich sont très proches et ont les valeurs les plus élevées mais celui de Freundlich dépasse de très peu celui de Langmuir. De plus, contrairement à celle calculée à partir de l'isotherme de Freundlich, la quantité adsorbée maximale calculée à partir de l'isotherme de Langmuir s'éloigne de la quantité maximale expérimentale. Par conséquent, à première vue le modèle de Freundlich s'avère le plus adapté à ce système d'adsorption.

En général, les valeurs de n entre 2-10 signifient des bonnes caractéristiques d'adsorption, 1-2 moyennement difficile, et < 1 médiocre (Treybal, 1980). Les résultats du tableau 5.6 indiquent que l'adsorption du BM par les PP est relativement facile ($1 < n < 2$). De plus, les valeurs de $n > 1$ sont associés à une adsorption favorable et un processus physique tandis que les valeurs de $n < 1$ indiquent que l'adsorption est chimique (Dawood et al., 2012). D'après les résultats obtenus de la modélisation de la cinétique d'adsorption, notre système suit une cinétique chimique et non physique, ce qui contredit le résultat obtenu des valeurs de $n > 1$. Ceci peut être expliqué, vu que n ne dépasse pas de trop l'unité, que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont d'une nature chimique très solide et l'adsorption physique se passe entre les molécules d'adsorbat (BM).

Tableau 5.6 : Paramètres des différents modèles d'isothermes pour les pommes de pin.

Modèle	Paramètres	20 °C	40 °C
Freundlich	n	1.24	1.1461
	K_F	1.676	1.7535
	R^2	0.9627	0,9886
Langmuir I	Q_m (mg/g)	178.571	151.515
	K_L (l/mg)	0.00607	0.0101
	R^2	0.6064	0.8079
Langmuir II	Q_m (mg/g)	59.524	70.4225
	K_L (l/mg)	0.0248	0,0248
	R^2	0.9542	0,9849
Langmuir III	Q_m (mg/g)	86.765	124.23
	K_L (l/mg)	0.0129	0.0167
	R^2	0.6728	0.3642
Langmuir IV	Q_m (mg/g)	183.262	166.55
	K_L (l/mg)	0.0061	0.0087
	R^2	0.3642	0.6728
Langmuir V	Q_m (mg/g)	68.45	90.56
	K_L (l/mg)	0.0206	0.0186
	R^2	0.9542	0.9884
Temkin	B_T	11.664	9.8168
	K_T (l/mg)	0.4369	0.815
	R^2	0.8845	0,7666
Elovich	Q_m (mg/g)	144.92	196.08
	K_E (l/mg)	$7.55 \cdot 10^{-4}$	0.00142
	R^2	0.4096	0.2793

Pour les pelures d'amande, les valeurs déterminées de R^2 , les constantes des isothermes pour chaque modèle sont illustrées dans le tableau 5.7. Les valeurs de R^2 calculées pour

l'isotherme de Freundlich (0,993) à 20 °C étaient plus proches de l'unité par rapport aux valeurs de R^2 des autres isothermes. Par contre, à 40 °C le R^2 de Temkin est légèrement supérieur de celui de Freundlich.

Tableau 5.7 : Paramètres des isothermes d'adsorption pour les PA pour des concentrations initiales allant de 10 à 200 mg/L

Modèle	Paramètres	20°C	40°C
Freundlich	n	2,07	2,55
	$K_F ((\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n})$	5.075	7.357
	R^2	0,9929	0,9268
Langmuir I	$Q_m (\text{mg/g})$	54.34	66.22
	$K_L (\text{l/mg})$	0,436	0,0265
	R^2	0,8527	0,9355
Langmuir II	$Q_m (\text{mg/g})$	37.73	36.23
	$K_L (\text{l/mg})$	0.0958	0.158
	R^2	0.9615	0.9495
Langmuir III	$Q_m (\text{mg/g})$	45.547	40.936
	$K_L (\text{l/mg})$	0.066	0.1187
	R^2	0.6735	0.6057
Langmuir IV	$Q_m (\text{mg/g})$	48.346	54.018
	$K_L (\text{l/mg})$	0.0719	0.0445
	R^2	0.6057	0.6735
Langmuir V	$Q_m (\text{mg/g})$	39.036	37.31
	$K_L (\text{l/mg})$	0.089	0.1458
	R^2	0.9615	0.9495
Temkin	B_T	8,087	8,818
	$K_T (\text{l/mg})$	0,85	1,08
	R^2	0,947	0,959
Elovich	$Q_m (\text{mg/g})$	25.25	20.408
	$K_E (\text{l/mg})$	0.1148	0.2092
	R^2	0.8845	0.691

5.4. Comparaison entre les différents modèles (PP)

La figure 5.30 montre l'ajustement des quantités adsorbées calculées en utilisant les différents modèles avec les quantités adsorbées expérimentales à 20 °C. le modèle de Langmuir V a été représenté car il indique des meilleurs coefficients de détermination et la quantité adsorbée maximale la plus proche des valeurs expérimentales.

D'après cette figure, le modèle de Freundlich offre un meilleur ajustement aux données expérimentales, même pour les concentrations élevées, par rapport aux autres isothermes. Le modèle d'Elovich est le moins approprié pour ces données.

Selon la figure 5.31 donnant l'ajustement des quantités adsorbées calculés en utilisant les différents modèles avec les quantités adsorbées expérimentales à 40 °C, le modèle de Freundlich offre un meilleur ajustement aux données expérimentales à faibles concentrations, mais quand la concentration initiale dépasse 60 mg/L, une divergence remarquable commence à s'établir entre les données expérimentales et ce modèle. Le modèle de Langmuir est le moins approprié pour ces données malgré les R^2 affichés sur la figure 5.25. Le modèle de Temkin donne des quantités adsorbées négatives quand la concentration initiale est inférieur à 20 mg/L mais après un ajustement est remarqué jusqu'à la concentration 100 mg/L. Les fortes concentrations ne peuvent être représentés par aucun de ces modèles. Il serait bon de penser à utiliser d'autres modèles à trois paramètres comme celui de Sips par exemple.

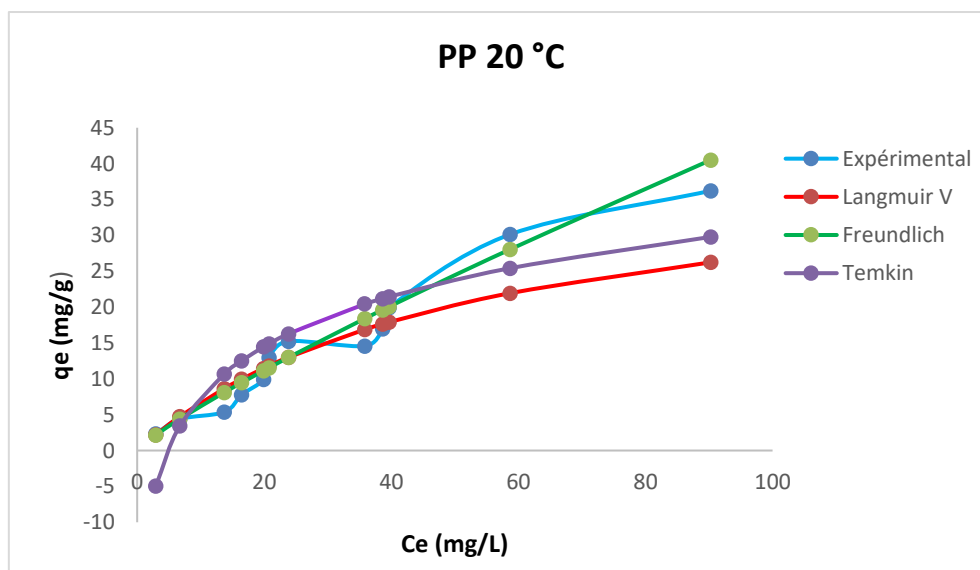


Figure 5.30. Ajustements des quantités adsorbées calculées et les quantités adsorbées expérimentales pour les pommes de pin à 20 °C

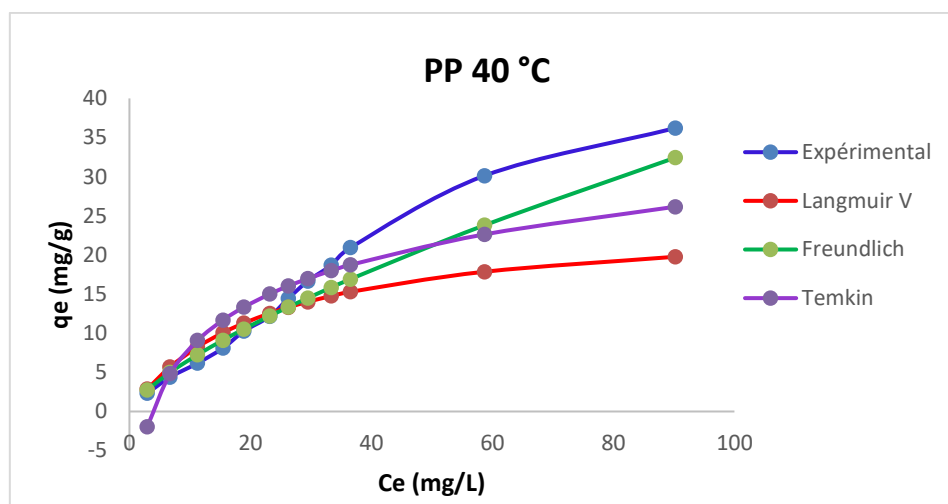


Figure 5.31. Ajustements des quantités adsorbées calculées et les quantités adsorbées expérimentales pour les pommes de pin à 40 °C

5.5. Comparaison entre les différents modèles (PA)

D'après les figures 5.32 et 5.33, les concentrations allant de 10 à 90 mg/g peuvent être représentées par tous les modèles, mais en considérant les représentations avec les coefficients de détermination seules ceux de Temkin et Freundlich s'adaptent aux résultats expérimentaux. Cependant, le modèle de Temkin décrit les variations d'énergie d'adsorption, mais il assume des variations modérées. Donc, bien que son R^2 est légèrement supérieur à celui de Freundlich, il n'est pas conçu pour des hétérogénéités physiques extrêmes. Si l'on considère que la surface est très hétérogène physiquement, il serait logique de privilégier le modèle de Freundlich qui est spécifiquement conçu pour des surfaces hautement hétérogènes.

Le modèle d'Elovich présente des résultats très loin de ceux expérimentaux alors il était impossible de le représenter sur le même graphique avec les autres modèles.

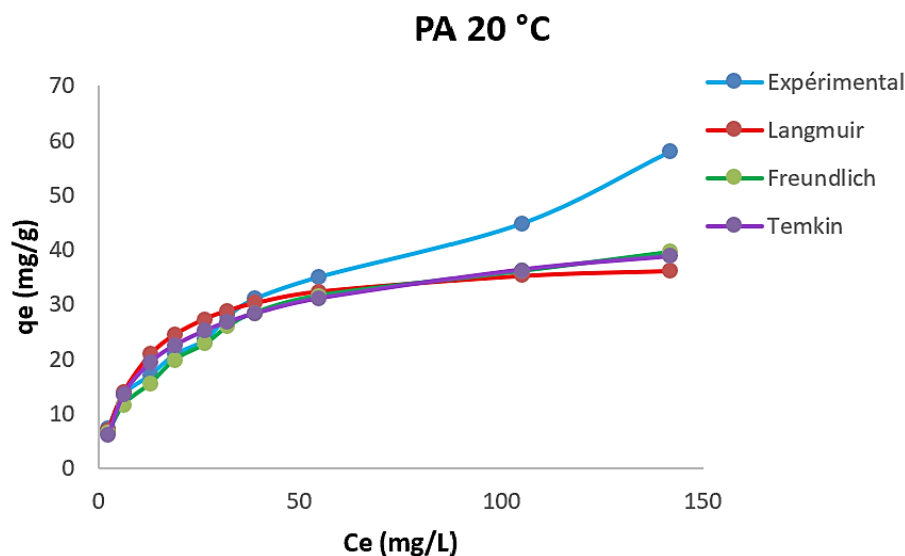


Figure 5.32. Comparaison entre les isothermes d'adsorption et l'isotherme expérimentale des PA à 20 °C

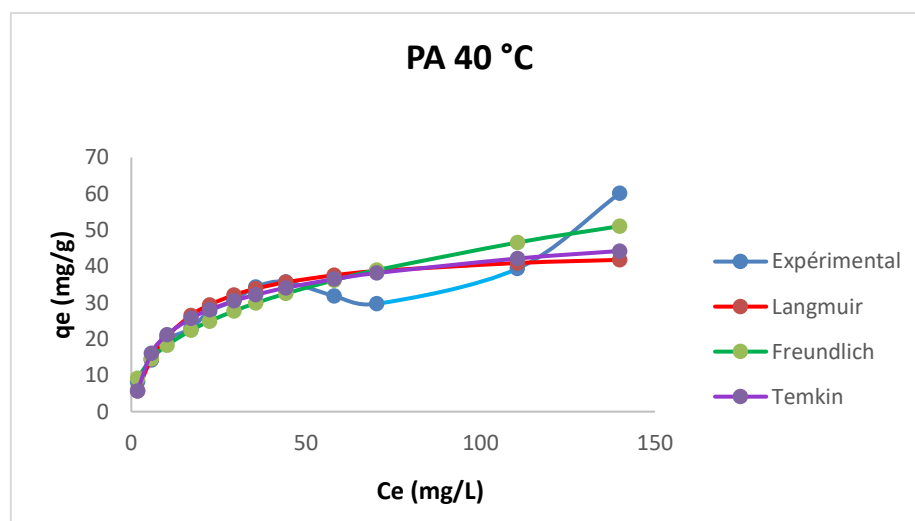


Figure 5.33. Comparaison des capacités d'adsorption calculées et expérimentales des PA à 40 °C

5.6. Etude comparative de l'efficacité d'élimination du BM par adsorption

Le tableau 5.8 présente une comparaison des capacités d'adsorption de différents biomatériaux issus de diverses sources naturelles et soumis à plusieurs types de traitements. On observe que la nature du matériau de départ et la méthode de modification appliquée influencent fortement la capacité d'adsorption.

En comparaison, les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, à savoir les pelures d'amande et la pomme de pin, présentent respectivement des capacités d'adsorption de 87,18 mg/g et 36 mg/g dans des conditions expérimentales similaires (190 mg/L, 3 g/L, température ambiante). Ces valeurs sont très prometteuses, notamment pour les pelures d'amande, dont la capacité dépasse celle de plusieurs biochars thermiques ou même de certains matériaux activés chimiquement. La pomme de pin, bien que non modifiée, démontre également un bon potentiel d'adsorption, attribuable à sa structure lignocellulosique et à la présence de groupements fonctionnels tels que les hydroxyles et les carboxyles. Globalement, ces résultats confirment que les biomatériaux étudiés dans cette recherche constituent des adsorbants naturels efficaces et économiquement avantageux. Des traitements chimiques ciblés pourraient encore renforcer leurs performances, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour leur valorisation dans le traitement des eaux polluées.

Tableau 5.8 : Comparaison des capacités d'adsorption de divers travaux récents avec celle de la présente étude

Biomatériau	Modification	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
Biochars de coques de pignons de pin	Thermique puis avec l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4.1 à partir d'une concentration de 10 μM et une dose de l'adsorbant de 0.3g/L à T ambiante	Kim et al., 2025
	Thermique seulement	6.09 à partir d'une concentration de 10 μM	
Biochar à base d'écorce d'eucalyptus	Thermique	29 à 25 °C et une concentration de 100 mg/L et une dose de 0.2 g/L	Dawood et al., 2015
Biochar de bagasse	Thermique puis modifié par dopage à l'azote	83.3 pour une dose de 50 mg/L et une concentration initiale de 30 mg/L à 40 °C	Cai et al., 2025
	Thermique	4.08 pour une dose de 50 mg/L et une concentration initiale de 30 mg/L à 40 °C	
Charbon dérivé de la plante <i>Carex meyeriana Kunth</i>	Thermique	150,3 mg/g pour une concentration de 200 mg/L et une dose d'adsorbant de 1 g/L	Sun et al., 2025
Composite à base de <i>Russula delica</i> /bentonite/tripoly phosphate	Acide acétique	157.53 mg/g pour une concentration de 100 mg/L et une dose de l'adsorbant de 0.5 g/L à 30 °C	Yildirim et Acay, 2025
Charbon actif issu de biomasse dérivé des racines du champignon Golden Needle	Thermique et acide phosphorique	19.5 pour une concentration de 20 mg/L et une dose de 0.5 g/L	Pan et al., 2025
Biocarbone activé dérivé de granulés de bois de bouleau	Thermique	91 pour une concentration de 1 g/L à température ambiante et une dose entre 0.5 et 2.5 g/L	Lee et al., 2024

Pelure de grenade	Sans modification	64.62 pour une concentration de 220 mg/L et une dose de 2g/L à 25 °C	Ghibate et al, 2025
Biosorbant à base de tiges de tomate	Chimiquement avec Acide chlorhydrique (HCl) à 37 %, chlorure de zinc (ZnCl ₂) à 98 %, et hydroxyde de sodium (NaOH) à 99 %.	34,48 mg/g à partir de 120 mg/L de BM Dose 4 g·L ⁻¹ , température 28 °C et pH 9,36.	Allou et al, 2025
Pomme de pin	Sans modification	36 pour une concentration de 190 mg/L, une dose de 3g/L à température ambiante et une granulométrie de 0.5 à 1 mm	Cette étude
Pelures d'amande	Sans modification	87.18 pour une concentration de 190 mg/L, une dose de 3g/L à température ambiante et une granulométrie de 1 à 3 mm	Cette étude

5.7. Etudes comparatives des méthodes de traitement pour éliminer le BM

Le tableau comparatif (Tableau 5.9) présente diverses méthodes d'élimination du Bleu de Méthylène (BM) rapportées dans la littérature, en mettant en parallèle les procédés électrochimiques, photocatalytiques, membranaires, d'oxydation avancée ainsi que les approches par adsorption sur matériaux biosourcés.

L'analyse comparative montre que les procédés d'électrocoagulation et de photodégradation atteignent des rendements très élevés, supérieurs à 95 %, mais au prix de conditions opératoires exigeantes et de coûts élevés liés à l'énergie ou aux catalyseurs. Les procédés membranaires et d'oxydation avancée présentent également de bonnes performances, bien qu'ils soient limités par l'encrassement ou la nécessité de milieux fortement réactifs.

En revanche, les matériaux biosourcés étudiés, les pelures d'amande et la pomme de pin, offrent une alternative écologique et économique. Les pelures d'amande ont permis une élimination d'environ 95% de BM, correspondant à une capacité d'adsorption de 87,18 mg/g du colorant. Tandis que la pomme de pin a atteint une capacité d'adsorption de 36 mg/g (92%), sans recours à des agents chimiques ni à une source d'énergie externe.

Ces résultats démontrent le potentiel considérable des adsorbants naturels pour le traitement durable des effluents colorés, alliant simplicité, efficacité et respect de l'environnement. Une optimisation des conditions opératoires pourrait encore améliorer leurs performances et les rapprocher des procédés de pointe.

Tableau 5.9 : Comparaison des différentes méthodes d'élimination du Bleu de Méthylène rapportées dans la littérature et dans la présente étude.

Méthode	Taux d'élimination ou capacité d'adsorption	Conditions opératoires	Référence
Electrocoagulation Electrodes en aluminium	97,81 %	Concentration de BM de 10 mg/L, concentration en électrolyte (NaCl) de 2 g/L, densité de courant de 200 A/m ² , distance inter-électrodes de 1 cm. Lumière du soleil.	Hasnaoui et al., 2024
Electrocoagulation Electrodes en aluminium	82 %	pH 8, tension de 15 V, temps de contact de 60 minutes et une distance inter-électrodes de 2 cm. 60 mg/L de BM	Zafar et al, 2024
Photodégradation nanobâtonnets de ZnO purs et des nanobâtonnets de ZnO dopés à l'erbium (Er:ZnO)	97,9 % après 28 min	5 mg de photocatalyseurs dans 5 ml d'eau distillée, concentration du BM de 10 µM	Choudhary et Mohapatra 2025
Photodégradation photocatalyseur ZnO/montmorillonite	99,35 % après 150 min	Un pH 5, avec une masse de photocatalyseur de 0,2 g dans 100 ml de BM à 10 mg/L. lampe UV	Ria et al, 2025
Adsorption-photodégradation titanate d'argent (AgTO)	90 %	313 K, pH 3 et pour une concentration de BM de 5 mg/L. Source UV de 18 Watts	Shefa et al, 2025
Photodégradation (extrait de pelures d'orange-rGO@AgNPs)	95 %	BM à 10 ppm, lampe tubulaire JD (80 W, 1375 lumens, DURAN)	Piras et al, 2025
Adsorption sur membrane membranes microfibreuses électrofilées de coquille d'œuf	21,80 mg/g	100 ppm de BM à 30 °C	Siah et al, 2025
Filtration sur membrane de cellulose de coquilles d'arachide	95,75 ± 0,78 %	100 ppm de BM avec un disque de membrane de 5 cm de diamètre à 2 bars pendant 15 minutes	Trisnawati et al, 2024
Oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène	96 %	pH 10,78, [BM] = 5 ppm, quantité de catalyseur = 0,1 g/L, et temps de réaction = 75 minutes.	Taoudi et al, 2025
Dégradation catalytique par réduction du BM à l'aide d'un catalyseur (nanomatériau hybride)	99 %	/	Song et al, 2023
Adsorption (Pomme de pin)	92% (36 mg/L)	190 mg/L de BM, une dose de 3g/L à température ambiante et une granulométrie de 0.5 à 1 mm	Cette étude
Adsorption (Pelures d'amande)	95% (87.18 mg/L)	190 mg/L de BM, une dose de 3g/L à température ambiante et une granulométrie de 1 à 3 mm	Cette étude

5.8. Analyse technico-économique préliminaire du procédé d'adsorption

5.8.1. Objectif et démarche de l'évaluation

Au-delà de l'analyse mécanistique et thermodynamique développée précédemment, l'évaluation de la pertinence industrielle d'un procédé d'adsorption nécessite une analyse technico-économique. Cette démarche vise à déterminer si les performances obtenues à l'échelle laboratoire peuvent être transposées à une échelle pilote ou semi-industrielle dans des conditions économiquement viables.

L'objectif de cette section est donc d'estimer, de manière préliminaire :

- la consommation annuelle d'adsorbant,
- les coûts d'exploitation (OPEX),
- les coûts d'investissement (CAPEX),
- le coût de traitement par m³ d'eau,
- et la compétitivité vis-à-vis d'un adsorbant commercial de référence (charbon actif).

L'analyse repose sur une extrapolation simplifiée des résultats expérimentaux obtenus dans les sections précédentes.

5.8.2. Hypothèses de dimensionnement

Afin de disposer d'un cadre cohérent d'évaluation, un scénario de traitement pilote a été considéré selon les hypothèses suivantes :

- Débit de traitement : 10 m³/jour
- Concentration moyenne en bleu de méthylène : 50 mg/L
- Fonctionnement : 300 jours/an
- Température ambiante (absence de chauffage additionnel)
- Adsorbant utilisé sans activation chimique

La masse annuelle de colorant à éliminer est donnée par :

$$M_{BM} = Q \times C_0 \times t \quad (14)$$

Où : Q représente le débit d'effluent traité par jour, C₀ est la concentration Moyenne et t représente la durée de traitement.

Ce qui conduit à une charge annuelle d'environ 150 kg de BM à traiter.

5.8.3. Besoins annuels en adsorbant

Les capacités maximales déterminées expérimentalement sont :

- Pelures d'amande (PA) : 87 mg/g
- Poudre de pomme de pin (PP) : 36 mg/g

À partir de ces valeurs, la masse annuelle d'adsorbant nécessaire est estimée à :

- $\approx 1,7$ tonne/an pour les PA
- $\approx 4,2$ tonnes/an pour les PP

Ces résultats mettent immédiatement en évidence l'avantage comparatif des pelures d'amande en termes d'efficacité massique.

5.8.4. Estimation des coûts d'exploitation (OPEX)

Les coûts d'exploitation comprennent :

1. L'approvisionnement et la préparation de la biomasse
2. La consommation énergétique
3. La maintenance et la main-d'œuvre

5.8.4.1. Coût matière première

Les biomatériaux étudiés étant des résidus agroforestiers, leur coût d'acquisition est faible.

En tenant compte :

- du transport,
- du séchage,
- du broyage,
- du tamisage,

un coût global estimatif de 0,7 €/kg peut être retenu.

Ainsi, le coût annuel en adsorbant est estimé à :

- ≈ 1200 € pour les PA
- ≈ 2900 € pour les PP

5.8.4.2. Coût énergétique

La consommation énergétique liée à l'agitation et au pompage reste modérée et représente une fraction marginale des coûts globaux.

5.8.4.3. OPEX total estimé

En incluant maintenance et exploitation, le coût annuel total est estimé à :

- $\approx 2700\text{--}3000$ € pour les PA
- $\approx 4400\text{--}4600$ € pour les PP

5.8.4.4. Coût de traitement par mètre cube

Le volume annuel traité étant de 3000 m^3 , le coût d'exploitation ramené au m^3 est estimé à

- $\approx 0,9\text{--}1,0$ €/m³ pour les PA
- $\approx 1,4\text{--}1,5$ €/m³ pour les PP

Ces valeurs placent les biosorbants dans une gamme économiquement compétitive pour le traitement d'effluents à concentration modérée.

5.8.4.5. Estimation des coûts d'investissement (CAPEX)

L'implantation d'un procédé d'adsorption à l'échelle pilote nécessiterait :

- une cuve agitée,
- un système de séparation solide-liquide,
- une pompe de circulation,
- un dispositif de séchage simple.

Le coût d'investissement est estimé entre $15\ 000$ et $25\ 000$ €, selon la configuration retenue.

En considérant un amortissement sur 10 ans, la charge annuelle d'investissement représente environ 2000 €.

5.8.4.6. Coût global actualisé

En intégrant amortissement et exploitation, le coût global estimé est de :

- $\approx 1,5\text{--}1,6$ €/m³ pour les PA

- $\approx 2,1\text{--}2,2 \text{ €/m}^3$ pour les PP

5.8.4.7. Comparaison avec le charbon actif

Le charbon actif commercial présente :

- une capacité supérieure (200–500 mg/g),
- mais un coût unitaire élevé (5–15 €/kg).

Malgré une consommation massique plus faible, son coût global de traitement est estimé entre 2 et 3 €/m³ dans des conditions comparables.

Ainsi, les pelures d'amande apparaissent économiquement compétitives, notamment lorsque l'on considère leur faible coût matière première et leur caractère renouvelable.

5.8.4.8. Influence de la régénération

La régénération constitue un paramètre déterminant dans la rentabilité du procédé. Si une efficacité de régénération de 70 % est obtenue sur plusieurs cycles, la consommation annuelle d'adsorbant pourrait être significativement réduite, abaissant le coût de traitement en dessous de 1 €/m³.

L'optimisation de cette étape représente donc un axe stratégique majeur pour la valorisation industrielle du procédé.

5.8.4.9. Analyse environnementale qualitative

Au-delà de l'aspect économique, les biosorbants présentent des avantages environnementaux notables :

- valorisation de déchets agroalimentaires,
- faible énergie grise,
- absence de réactifs chimiques agressifs,
- réduction potentielle de l'empreinte carbone.

Cependant, la gestion des adsorbants saturés doit être anticipée, notamment en termes de valorisation énergétique ou de stabilisation.

5.8.5. Conclusion technico-économique

L'analyse technico-économique préliminaire montre que :

- Les pelures d'amande représentent l'option la plus performante en termes de ratio coût/efficacité.
- Le procédé est économiquement compétitif pour des effluents de concentration modérée.
- L'optimisation de la régénération pourrait améliorer significativement la rentabilité.
- La valorisation de déchets biomasse confère au procédé un intérêt environnemental majeur.

Cette étude confirme que l'adsorption sur biomatériaux lignocellulosiques constitue une alternative crédible aux adsorbants commerciaux, sous réserve d'une validation à l'échelle pilote.

5.9. Conclusion du chapitre

Le présent chapitre a été consacré à l'étude approfondie de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux biomatériaux lignocellulosiques : la poudre de pomme de pin et les pelures d'amande. L'objectif était double : analyser les mécanismes physicochimiques gouvernant le processus et évaluer la pertinence technico-économique de ces matériaux en vue d'une application potentielle dans le traitement des effluents colorés.

L'étude paramétrique a mis en évidence l'influence significative du pH, de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de l'agitation sur les performances d'élimination du BM notamment sur la poudre de pomme de pin . L'effet du pH a révélé une contribution marquée des interactions électrostatiques, notamment pour la poudre de pomme de pin, tandis que les pelures d'amande ont montré une relative stabilité vis-à-vis des variations de pH, suggérant l'implication d'interactions non électrostatiques telles que les interactions $\pi-\pi$ et les forces de dispersion. L'analyse hydrodynamique a permis de démontrer l'existence d'un régime optimal d'agitation, traduisant une transition entre un contrôle par diffusion externe et un contrôle mixte diffusion–interaction de surface.

La modélisation cinétique a confirmé que le modèle pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante l'évolution temporelle du système, indiquant une dépendance forte à la disponibilité des sites actifs. Toutefois, l'analyse conjointe avec le modèle d'Elovich et l'étude de la diffusion intraparticulaire a révélé que le mécanisme ne peut être réduit à une seule étape réactionnelle, mais résulte d'un processus multi-étapes impliquant diffusion externe, diffusion interne et interactions interfaciales.

L'analyse isothermique a montré que la surface des biomatériaux étudiés est énergétiquement hétérogène. Si le modèle de Langmuir permet d'estimer une capacité maximale théorique, les modèles de Freundlich et de Temkin ont mis en évidence une distribution progressive des énergies d'adsorption.

Enfin, l'analyse technico-économique préliminaire a démontré que les pelures d'amande présentent un rapport performance/coût particulièrement favorable, avec un coût estimatif de traitement compétitif vis-à-vis du charbon actif commercial. La valorisation de déchets agroalimentaires confère au procédé un intérêt environnemental supplémentaire, renforçant sa pertinence dans une démarche d'économie circulaire.

Ainsi, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que l'adsorption sur biomatériaux lignocellulosiques constitue une alternative prometteuse pour le traitement des effluents colorés, à condition d'optimiser la régénération et de valider les performances à une échelle supérieure.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude de l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par adsorption sur deux biomasses lignocellulosiques d'origine naturelle, les pelures d'amande (PA) et les pommes de pin (PP). L'objectif principal de ce travail était d'évaluer le potentiel adsorbant de ces matériaux et d'établir les relations entre leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances d'adsorption vis-à-vis d'un colorant cationique modèle.

La caractérisation physico-chimique des adsorbants a montré que les deux biomasses présentent une structure lignocellulosique typique, confirmée par les analyses FTIR et DRX. Les spectres FTIR ont mis en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés tels que les hydroxyles et les carboxyles susceptibles d'interagir avec les molécules de colorant. Les analyses DRX ont révélé une structure semi-cristalline caractéristique des matériaux lignocellulosiques, associée à la coexistence de phases cristallines attribuées à la cellulose et de phases amorphes correspondant à la lignine et à l'hémicellulose.

Les analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage ont montré que les deux matériaux possèdent une surface hétérogène et poreuse, les pelures d'amande présentant une structure plus ouverte et plus hiérarchisée que les pommes de pin. Cette organisation structurale favorise la diffusion intraparticulaire des molécules de colorant et améliore l'accessibilité des sites actifs.

L'analyse chimique élémentaire réalisée par fluorescence des rayons X a mis en évidence la présence majoritaire du calcium parmi les éléments minéraux, tandis que les analyses EDX ont confirmé la nature majoritairement organique des adsorbants, constitués essentiellement de carbone et d'oxygène. L'augmentation significative des teneurs en soufre et en chlore après adsorption a permis de confirmer la fixation du bleu de méthylène à la surface des matériaux.

Les propriétés physico-chimiques des adsorbants ont montré que la porosité totale des deux matériaux est élevée et voisine de 67 %, ce qui favorise la diffusion des molécules de colorant. Les valeurs du point de charge nulle ont été déterminées respectivement à $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6,0$ pour les pelures d'amande et $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6,5$ pour les pommes de pin, indiquant que la surface des adsorbants devient négativement chargée en milieu légèrement basique, ce qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène sous forme cationique.

L'étude expérimentale de l'adsorption a montré que les performances d'élimination du colorant dépendent fortement des conditions opératoires. Le pH de la solution joue un rôle déterminant, l'adsorption étant favorisée pour des valeurs de pH supérieures au point de charge nulle. L'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une amélioration du rendement d'élimination en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles.

Les résultats cinétiques ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène est caractérisée par une phase initiale rapide correspondant à l'occupation des sites actifs les plus accessibles, suivie d'une phase plus lente contrôlée par les phénomènes de diffusion intraparticulaire jusqu'à l'établissement de l'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de l'ordre de 60 à 120 minutes selon les conditions expérimentales.

L'étude des isothermes d'adsorption a montré que les pelures d'amande présentent une capacité d'adsorption supérieure à celle des pommes de pin. La capacité maximale d'adsorption obtenue expérimentalement est de l'ordre de $87 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les pelures d'amande et de $36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les pommes de pin, ce qui confirme la meilleure performance adsorbante des pelures d'amande. Cette différence peut être attribuée à leur structure plus ouverte, à leur fraction amorphe plus importante et à leur meilleure accessibilité de surface.

L'ensemble des résultats expérimentaux indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur les biomasses étudiées repose sur un mécanisme multi-interactionnel combinant :

- des interactions électrostatiques entre les groupements fonctionnels ionisés et les molécules de colorant,
- des interactions π - π entre les cycles aromatiques de la lignine et ceux du colorant,
- des liaisons hydrogène,
- des phénomènes de diffusion intraparticulaire.

Les pelures d'amande se sont révélées être l'adsorbant le plus performant dans les conditions expérimentales étudiées, en raison de leur structure poreuse hiérarchisée et de leur meilleure accessibilité des sites actifs.

D'un point de vue appliqué, les résultats obtenus montrent que les biomasses lignocellulosiques étudiées constituent des adsorbants efficaces, économiques et écologiquement durables pour l'élimination des colorants cationiques en solution aqueuse. Leur

utilisation pourrait représenter une alternative intéressante aux adsorbants conventionnels pour le traitement des effluents industriels.

Ainsi, ce travail met en évidence l'intérêt de la valorisation des résidus agroforestiers comme matériaux adsorbants dans une perspective de protection de l'environnement et de développement durable.

Perspectives

Les résultats obtenus ouvrent plusieurs perspectives de recherche.

Une première orientation concerne l'amélioration des propriétés adsorbantes des biomasses par des traitements physiques ou chimiques visant à augmenter la surface spécifique et la densité des sites actifs.

Une seconde perspective concerne l'étude du comportement des adsorbants dans des systèmes multicomposants plus représentatifs des effluents industriels réels.

Il serait également intéressant d'étudier la régénération et la réutilisation des adsorbants afin d'évaluer leur potentiel d'application à grande échelle.

Enfin, l'application des adsorbants étudiés au traitement d'effluents industriels réels constituerait une étape importante vers leur valorisation industrielle.

Bibliographie

Bibliographie

ABDEL-MONIEM, S.M., EL-LIETHY, M.A., IBRAHIM, H.S. et ALI, M.E., 2021. Innovative green/non-toxic Bi₂S₃@g-C₃N₄ nanosheets for dark antimicrobial activity and photocatalytic depollution: turnover assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 226, article 112808.

ABUKHADRA, M.R. et MOHAMED, A.S., 2019. Adsorption Removal of Safranin Dye Contaminants from Water Using Various Types of Natural Zeolite. *Silicon*, 11, pp. 1635–1647. DOI: 10.1007/s12633-018-9980-3.

ADANE, T., ADUGNA, A.T. et ALEMAYEHU, E., 2021. Textile industry effluent treatment techniques. *Journal of Chemistry*, 2021, pp. 1–14.

ADEDAPO, O.J. et FAKOREDE, A.A., 2017. Rosary pea seeds as a source of natural dye: a comprehensive study of extraction and application. *Journal of the Nigerian Society for Experimental Biology*, 17(2), pp. 67–80.

ADEDOKUN, O., ADEDEJI, O.L., BELLO, I.T., AWODELE, M.K. et AWODUGBA, A.O., 2021. Fruit peels pigment extracts as a photosensitizer in ZnO-based Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Physics Impact*, 3, article 100039.

ADEEL, M., SONG, X., WANG, Y., FRANCIS, D. et YANG, Y., 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environmental International*, 99, pp. 107–119.

ADEOYE, O. et OYEDEJI, O., 2018. Dyeing potential of *Musa sapientum* peel extract: an indigenous Nigerian plant. *Journal of Natural Dyes*, 12(1), pp. 23–34.

AFZAL, A. et AHMAD, B., 2021. Evaluation of Ground Water Quality for Irrigation Purposes: A GIS Based Study of Nankana Sahib. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 12(7), pp. 955-961.

AGUILAR-ROSETO, J., URBINA-LÓPEZ, M.E., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B.E., LEÓN-VILLEGAS, S.X., LUNA-CRUZ, I.E. et CÁRDENAS-CHÁVEZ, D.L., 2022. Development and characterization of bioadsorbents derived from different agricultural wastes for water reclamation: a review. *Applied Sciences*, 12, article 2740.

AGUNBIADE, F.O. et MOODLEY, B., 2016. Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River.

AHMAD, A., MOHD-SETAPAR, S.H., CHUONG, C.S., KHATOON, A., WANI, W.A., KUMAR, R. et RAFATULLAH, M., 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), pp. 30801-30818.

AHMAD, W., SETHUPATHI, S., KANADASAN, G., IBERAHIM, N., BASHIR, M.J.K., MUNUSAMY, Y., 2020. Adsorption of SO₂ and H₂S by sonicated raw eggshell. *Materials Today Proceedings*, 31(1), pp. 36–42.

AHMED, A.A., HATTAB, Z., BERREDJEM, Y., HAMOUDI, S. et DJELLABI, R., 2024. Valorization of *Silybum marianum* seed shells waste as biosorbent for basic fuchsin dye removal from

water: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 317, article 100278.

AHMED, M., MASHKOOR, F. et NASAR, A., 2020. Development, characterization, and utilization of magnetized orange peel waste as a novel adsorbent for the confiscation of crystal violet dye from aqueous solution. *Groundwater for Sustainable Development*. DOI: 10.1016/j.gsd.2019.100322.

AHMED, M.J. et DHEDAN, S.K., 2012. Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317, pp. 9–14.

AKANDE, O.A. et OLADELE, T.S., 2020. Dyeing potential of *Curcuma longa* rhizome extract: a promising natural colorant. *Journal of Textile Science and Technology*, 8(4), pp. 112–125.

AKHTAR, N., SYAKIR ISHAK, M.I., BHAWANI, S.A. et UMAR, K., 2021. Various natural and anthropogenic factors responsible for water quality degradation: a review. *Water*, 13, article 2660. DOI: 10.3390/w13192660.

AKINOLA, R.O. et ADEYEMI, T.O., 2019. Utilization of *Calendula officinalis* flowers for natural dyeing: a sustainable approach. *African Journal of Plant Science*, 13(3), pp. 67–78.

AKPOMIE, K.G. et CONRADIE, J., 2020. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 201, article 110825.

ALABI, A.H., IBE, K.K., ABI, P., OLANREWaju, C.A., OLADOYE, P.O. et OBAYOMI, K.S., 2024. Calcined biomass-bentonite composites as eco-friendly adsorbents for the treatment of toxic anionic and cationic dye wastewater. *Results in Surfaces and Interfaces*, 16, article 100279.

ALADE, O.S. et ADEBISI, A.O., 2021. Indigenous Nigerian plants as sources of natural dyes: focus on *Annickia chlorantha* bark extract. *Journal of Sustainable Materials and Technology*, 9, pp. 45–56.

ALANAZI, A.M., JEFRI, O.A., ALAM, M.G., AL-FAZE, R. et KOOLI, F., 2024. Organo acid-activated clays for water treatment as removal agent of Eosin-Y: properties, regeneration, and single batch design absorber. *Heliyon*, 10, article e30530.

ALASKAR, A.A. et HASSABO, A.G., 2021. Recent use of natural animal dyes in various field. *Journal of Textile Coloration and Polymer Science*, 18(2), pp. 191-210.

ALEGbe, E.O. et UTHMAN, T., 2024. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10, article e33646.

ALEXANDRE JORGE, M.S., PEDRO PEDROSO, R.M. et JORGE PEREIRA, F.B., 2024. Sustainable extraction and utilization of chlorophyll from microalgae for eco-friendly wool dyeing. *Journal of Cleaner Production*, 451, article 142009.

AL-GHOUTI, M.A. et DA'AANA, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, article 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

ALIZADEH, N., 2017. Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue on Azolla and Fig Leaves Modified with Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. *International Journal of Environmental Research*, 10.

- ALMENDROUS, A.I., MARTÍN-LARA, M.A., PÉREZ, A., BLÁZQUEZ, G. et CALERO, M., 2015. Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as biosorbent and fuel. *Bioresource Technology*, 196, pp. 406-412.
- AL-TOHAMY, R., ALI, S.S., LI, F., OKASHA, K.M., MAHMOUD, Y.A.G., ELSAMAHY, T., JIAO, H., FU, Y. et SUN, J., 2022. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, article 113160.
- ALVER, E., METIN, A.Ü. et BROUERS, F., 2020. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International Journal of Biological Macromolecules*. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.330.
- AMIN, T., AFRIN, M., HAQUE, Z. et ISLAM, M.R., 2016. Effects of textile dye waste water on reproductive system of mice and their progeny. *International Journal of Science and Engineering Research*, 7, pp. 565–570.
- ANEKWE, I.M.S., AKPASI, S.O., ENEMUO, E.M., ASHIEGBU, D., MUSTAPHA, S.I. et MAKARFI ISA, Y., 2024. Innovations in catalytic understanding: a journey through advanced characterization. *Materials Today Catalysis*. DOI: 10.1016/j.mtcata.2024.100061.
- ANNAPOORANI, S.G. et DIVYA, S., 2015. Extraction of eco-friendly natural dyes obtained from aloe vera, green chirayta and Indian whitehead leaves and their application on cotton fabric. *International Journal of Interdisciplinary Research Innovation*, 3(3), pp. 35–38.
- ANULAYA, S.V., SUBASH, A., GHOLAP, V. et KANDASUBRAMANIAN, B., 2024. Electrospinning of cellulose acetate for methylene blue dye removal Review Article. *Hybrid Advances*, 6, article 100205.
- ARA, M. et GHAFURI, H., 2024. Design and preparation of a novel Mg–Al LDH@EDTA-Melamine nanocomposite for effective adsorptive removal of methylene blue and rhodamine B dyes from water. *Heliyon*, 10, article e32447.
- ARMIYANTI, M.A., KADIR, S., KADZIMIN, S. et PANJAITAN, S.B., 2010. Plant regeneration of *Michelia champaca* L. through somatic embryogenesis. *African Journal of Biotechnology*, 9(18), pp. 2640–2647.
- ARRAKHIZ, F.Z., BENMOUSSA, K., BOUHIFID, R. et QAISS, A., 2013. Pine cone fibre/clay hybrid composite: mechanical and thermal properties. *Materials and Design*, 50, pp. 376-381.
- ARSHAD, R., BOKHARI, T.H., KHOSA, K.K., BHATTI, I.A., MUNIR, M., IQBAL, M., IQBAL, D.N., KHAN, M.I., IQBAL, M. et NAZIR, A., 2020. Gamma radiation induced degradation of anthraquinone Reactive Blue-19 dye using hydrogen peroxide as oxidizing agent. *Radiation Physics and Chemistry*, 168. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108637.
- AYAWEI, N., EBELEGI, A.N. et WANKASI, D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, pp. 1–11. DOI: 10.1155/2017/3039817.
- BABUPONNUSAMI, A., SINHA, S., ASHOKAN, H., PAUL, M.V., HARIHARAN, S.P., ARUN, J., GOPINATH, K., LE, Q.H. et PUGAZHENDHI, A., 2023. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: a review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. *Environmental Research*, article 116944. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116944.

- BADAWI, A.K. et ZAHER, K., 2021. Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: performance and economic evaluation. *Journal of Water Process Engineering*, 40, article 101963.
- BAFANA, A., DEVI, S.S. et CHAKRABARTI, T., 2011. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19(1), pp. 350-370.
- BAI, X., LUTZ, A., CARROLL, R., KETELES, K., DAHLIN, K., MURPHY, M., NGUYEN, D., 2018. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*, 200, pp. 133–142.
- BAIJU, A., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S.T. et NIDHEESH, P.V., 2018. Combined heterogeneous electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 210, pp. 328-337. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.019.
- BALARAM, V., 2016. Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals—status, challenges and moving frontiers. *Trends in Analytical Chemistry*, 80, pp. 83–95. DOI: 10.1016/j.trac.2016.02.001.
- BALARAM, V., COPIA, L., SARAVANA KUMAR, U., MILLER, J., CHIDAMBARAM, S., 2023. Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management—A comprehensive review. *Geosystems and Geoenvironment*, 2, article 100210.
- BALARAM, V., RANI, A. et RATHORE, D.P.S., 2022. Uranium in groundwater in parts of India and world: a comprehensive review of sources, impact to the environment and human health, analytical techniques, and mitigation technologies. *Geosystems and Geoenvironment*, 1(2), article 100043. DOI: 10.1016/j.geogeo.2022.100043.
- BALFOUR-PAUL, J., 2006. *Indigo: Egyptian Mummies to Blue Jeans*. London: British Museum Press.
- BANNA, B.U., MIA, R., HASAN, M.M., AHMED, B. et SHIBLY, M.A.H., 2023. Ultrasonic-assisted sustainable extraction and dyeing of organic cotton fabric using natural dyes from *Dillenia indica* leaf. *Heliyon*, 9, article e18702.
- BARROS, L., FERREIRA, M.J., QUEIROS, B., FERREIRA, I.C. et BAPTISTA, P., 2009. Characterization in vitro and in cell culture of the antioxidant properties of *Tinctaria bulbisquama* (Miller) constituents. *Food Chemistry*, 113(3), pp. 651–656. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.08.011.
- BAYABIL, H.K., TESHOME, F.T. et LI, Y.C., 2022. Emerging contaminants in soil and water. *Frontiers in Environmental Science*, article 265.
- BAYOMIE, O.S., KANDEEL, H., SHOEIB, T., YANG, H., YOUSSEF, N. et EL-SAYED, M.M.H., 2020. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10, article 7824.
- BAYRAMOGLU, G., KUNDUZCU, G. et ARICA, M.Y., 2020. Preparation and characterization of strong cation exchange terpolymer resin as effective adsorbent for removal of disperse dyes. *Polymer Engineering and Science*, 60(1), pp. 192-201.
- BEHERA, M., NAYAK, J., BANERJEE, S., CHAKRABORTTY, S. et TRIPATHY, S.K., 2021. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), article 105277.

- BEKELE, N., ABEWAA, M., MENGISTU, A., ADINO, E., TAKELE, T., YILMA, M., TEMESGEN, T. et ANGASSA, K., 2024. Optimization of natural dye extraction from the root of *Rumex abyssinicus* plant using response surface methodology. *Results in Chemistry*, 8, article 101577.
- BELENGUER, V., MARTINEZ-CAPEL, F., MASIÁ, A.Y. et PICÓ, F.X., 2014. Patterns of presence and concentration of pesticides in fish and waters of the Júcar River (Eastern Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 265, pp. 271–279.
- BEN ALI, S., JAOUALI, I., SOUISSI-NAJAR, S. et OUEDERNI, A., 2016. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.10.081.
- BERNIER, L., 2019. *Shibori: the Art of Japanese Resistance Dyeing*. 1st edition. Schiffer Publishing.
- BESSASHIA, W., BERREDJEM, Y., HATTAB, Z. et BOUOUDINA, M., 2020. Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Environmental Research*, 186, article 109484.
- BHATTACHARYA, S., GUPTA, A.B., GUPTA, A. et PANDEY, A., 2018. Introduction to water remediation: importance and methods. In: *Water Remediation*. Springer, Singapore, pp. 3–8.
- BHOWMIK, A.K., ALAMDAR, A., KATSOYIANNIS, I., SHEN, H., ALI, N., ALI, S.M. et EQANI, S.A.M.A.S., 2015. Mapping human health risks from exposure to trace metal contamination of drinking water sources in Pakistan. *Science of the Total Environment*, 538, pp. 306–316. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.06.
- BILO, F., CIRELLI, P. et BORGESSE, L., 2024. Elemental analysis of particulate matter by X-ray fluorescence methods: a green approach to air quality monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 170, article 117427.
- BLAZQUEZ, G., MARTIN-LARA, M.A., DIONISIO-RUIZ, E., TENORIO, G. et CALERO, M., 2012. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, pp. 1741–1750.
- BOKHARI, T.H., AHMAD, N., JILANI, M.I., SAEED, M., USMAN, M., HAQ, A.U., REHMAN, R., IQBAL, M., NAZIR, A. et JAVED, T., 2020. UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/SnO₂ and Fe/H₂O₂ based advanced oxidation processes for the degradation of disperse violet 63 in aqueous medium. *Materials Research Express*, 7(1), 015531. DOI: 10.1088/2053-1591/ab6c15.
- BOUDRAHEM, F., AISSANI-BENISSAD, F. et SOUALAH, A., 2015. Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 54(6), pp. 1727–1734. DOI: 10.1080/19443994.2014.888686.
- BOUIDA, L., RAFATULLAH, M., KERROUCHE, A., QUTOB, M., ALOSaimi, A.M., ALORFI, H.S. et HUSSEIN, M.A.A., 2022. Review on cadmium and lead contamination: sources, fate, mechanism, health effects and remediation methods. *Water*, 14, article 3432. DOI: 10.3390/w14213432.
- BRANDANI, S., 2020. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*. DOI: 10.1007/s10450-020-00258-9.
- BRILLAS, E., 2020. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation: treatment with UV light, sunlight, and coupling with

- conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere*, 250. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126198.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. et TELLER, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, pp. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- BUENO, F., BORBA, F.H., PELLEZZI, L., SCHMITZ, M., GODOI, B., ESPINOZA-QUINONES, F.R., DE PAULI, A.R. et MODENES, A.N., 2018. Degradation of ciprofloxacin by the electrochemical peroxidation process using stainless steel electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, pp. 2855-2864. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.033.
- BUKHARI, H., HEBA, M. et KHADIJAH, Q., 2015. Eco-friendly dyeing textiles with neem herb for multifunctional fabrics. Part 1: extraction standardization. *International Journal of Technical Research and Applications*, 2(2), pp. 51-55.
- BURKINSHAW, S.M. et SON, Y.A., 2010. The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes. *Dye and Pigment*, 87, pp. 132–138. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.03.009.
- CAO, H., WU, X., SHATIR, S., SYED-HASSAN, A., ZHANG, S., HAGHIGHI, S., YAIME, M., MILAN, J. et GARCIA-PEREZ, M., 2020. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell. *Bioresource Technology*, 318, article 124063.
- CARDON, D., 2007. *Natural dyes: sources, tradition, technology, and science*. Archetype Publications.
- CARRILLO-PERDOMO, E., CANELA-GARAYOA, R. et ESCHER, F., 2015. Bixin extraction and production from annatto seeds. In: *Annatto*. Springer, pp. 1-13.
- CHAITANYA, L.G., 2014. Food coloring: the natural way. *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(2), pp. 87–96.
- CHAKRABORTY, B., RAY, L. et BASU, S., 2016. Biochemical degradation of methylene blue using a continuous reactor packed with solid waste by *E. coli* and *Bacillus subtilis* isolated from wetland soil. *Desalination and Water Treatment*, 57, pp. 14077-14082.
- CHALAKKAL, J.B., SHAJU, A. et SHARIKA, M.S., 2019. Fashion accessories made by *Calendula*-dyed cotton fabrics. *International Journal of Advanced Research, Ideas and Innovation in Technology*, 5(3), pp. 1594–1603.
- CHANZUA, H.A., ONYARI, J.M. et SHIUNDU, P.M.S., 2019. Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and malachite green dyes: batch and continuous flow systems. *Journal of Hazardous Materials*, 380, article 120897.
- CHARLES, J.F., NGUMBU, R.S. et TOE, J.T., 2020. Evaluation of the impact of flood on groundwater quality in hand-dug wells in Monrovia, Liberia. *International Journal of Energy and Water Resources*, 4, pp. 181–188. DOI: 10.1007/s42108-020-00060-x.
- CHAWLA, S., UPPAL, H., YADAV, M., BAHADUR, N. et SINGH, N., 2017. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, pp. 68–74. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.09.017.
- CHE, J., DANNENBERG, J.M., YU, M., YANG, X. et LIU, Y., 2024. Identification, extraction, and application of orange peel color extracts for silk fabric coloration. *Heliyon*, 10, article e23836.

- CHEN, F., ISMAIL, S., SHAHABADI, S., ZHOU, D., LIU, W., KONG, J., XU, J. et LU, X., 2019. Facile preparation of cross-linked lignin for efficient adsorption of dyes and heavy metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, 143, article 104336.
- CHEN, X., HU, Z., ZHANG, Y., ZHUANG, L., ZHANG, J., LI, J. et HU, H., 2018. Removal processes of carbamazepine in constructed wetlands treating secondary effluent: a review. *Water*, 10, article 1351.
- CHENG, S., LI, S., LIU, J., LIU, B. et ZHANG, Z., 2019. First principles study of H₂O adsorption on U₂Ti (110) surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 457, pp. 63–71. DOI: 10.1016/j.nimb.2019.07.037.
- CHERYAN, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press.
- CHIEN, S.H. et CLAYTON, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, p. 265. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.
- CHOI, Y., LEE, D., HONG, S., KHAN, S., DARYA, B., LEE, J.Y., CHUNG, J. et CHO, S.H., 2020. Investigation of the synergistic effect of sonolysis and photocatalysis of titanium dioxide for organic dye degradation. *Catalysts*, 10. DOI: 10.3390/catal10050500.
- CHOUDHARY, B.C., PAUL, D., BORSE, A.U. et GAROLE, D.J., 2017. Surface functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater.
- CHRISTIE, R.M., 2007. *Environmental aspects of textile dyeing*. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 1st edition.
- CHU, K.H., 2010. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials*, 177, pp. 1006–1012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.019.
- CIFTCI, T.D. et HENDEN, E., 2015. Nickel/nickel boride nanoparticles coated resin: A novel adsorbent for arsenic(III) and arsenic(V) removal. *Powder Technology*, 269, pp. 470–480. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.09.041.
- CLARK, M., 2011. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 2: Applications of Dyes*. Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. 1st edition.
- CLARK, M., 2011. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Elsevier.
- COHEN, Y. et KIRCHMANN, H., 2004. Increasing the pH of wastewater to high levels with different gases—CO₂ stripping. *Water, Air, and Soil Pollution*, 159, pp. 265–275.
- CORIA-ORIUNDO, L.L., BATTAGLINI, F. et WIRTH, S.A., 2021. Efficient decolorization of recalcitrant dyes at neutral/alkaline pH by a new bacterial laccase-mediator system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217, article 112237.
- DAOUDA, M.M.A., HOUNKPE, S.P., DJIHOUESSI, M.B., AKOWANOU, A.O., AÏNA, M.P. et DROGUI, P., 2021. Physicochemical assessment of urban wastewater of Cotonou (Benin). *Water Science and Technology*, 83, pp. 1499–1510. DOI: 10.2166/wst.2021.073.

- DASGUPTA, J., MONDAL, D., CHAKRABORTY, S., SIKDER, J., CURCIO, S. et ARAFAT, H.A., 2015a. Nanofiltration-based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, pp. 22–30.
- DASGUPTA, J., SINGH, M., SIKDER, J., PADARTHI, V., CHAKRABORTY, S. et CURCIO, S., 2015b. Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from aqueous solutions using polyethyleneimine enhanced ultrafiltration. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, pp. 271–278.
- DAWOOD, S., KANTI, T. et PHAN, S.C., 2017. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology*. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.019.
- DEAN, J., 1999. *Wild Color: The Complete Guide to Making and Using Natural Dyes*. Watson-Guptill Publications.
- DEBNATH, S., BALLAV, N., MAITY, A. et PILLAY, K., 2016. Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin. *Journal of Molecular Liquids*. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.10.109.
- DEGERMENCI, G.D., DEGERMENCI, N., AYVAOGLU, V., DURMAZ, E., ÇAKIR, D. et AKAN, E., 2019. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste: characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Cleaner Production*, 225, pp. 1220-1229.
- DEIVAYANAI, V.C., KARISHMA, S., THAMARAI, P., SARAVANAN, A. et YAASHIKAA, P.R., 2024. Efficient red azo dye removal from wastewater using magnetic nanoparticle impregnated *Prosopis juliflora* biomass: ANN modeling approach. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100746.
- DEMELASH, H., BEYENE, A., ABEBE, Z. et MELESE, A., 2019. Fluoride concentration in groundwater and prevalence of dental fluorosis in Ethiopian Rift Valley: systematic review and meta-analysis. *BMC Public Health*, 19, article 1298. DOI: 10.1186/s12889-019-7646-8.
- DERKSEN, G.C.H., VAN HOLTHOON, F.L., WILLEMEN, H.M., KRUL, C.A.M., FRANSSEN, M.C.R. et VAN BEEK, T.A., 2021. Development of a process for obtaining non-mutagenic madder root (*Rubia tinctorum*) extract for textile dyeing. *Industrial Crops & Products*, 164, article 113344.
- DESSIE, B.K., TESSEMA, B., ASEGIDE, E., TIBEBE, D., ALAMIREW, T., WALSH, C.L. et ZELEKE, G., 2022. Physicochemical characterization and heavy metals analysis from industrial discharges in Upper Awash River Basin, Ethiopia. *Toxicology Reports*, 9, pp. 1297-1307.
- DHAMELIYA, K.B. et AMBASANA, C., 2023. Assessment of wastewater contaminants caused by textile industries. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 17, pp. 1477–1485. DOI: 10.22207/JPAM.17.3.09.
- DHRUBA, A.R., ALAM, K.N., KHAN, M.S., SAHA, S., KHAN, M.M., BAZ, M., MASUD, M. et ALZAIN, M.A., 2022. IoT-based water quality assessment system for industrial wastewater: healthcare perspective. *Journal of Healthcare Engineering*, 2022, pp. 1-13. DOI: 10.1155/2022/3769965.
- DO VALE-JÚNIOR, E., DA SILVA, D.R., FAJARDO, A.S. et MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., 2018. Treatment of an azo dye effluent by peroxi-coagulation and its comparison to traditional

- electrochemical advanced processes. *Chemosphere*, 204, pp. 548-555. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.007.
- DORLEKU, M.K., NUKPEZAH, D. et CARBOO, D., 2018. Effects of small-scale gold mining on heavy metal levels in groundwater in the Lower Pra Basin of Ghana. *Applied Water Science*, 8, article 126. DOI: 10.1007/s13201-018-0773-z.
- DUBININ, M., 1947a. Sorbtsiya I Struktura Aktivnykh Uglei 1. Issledovanie Adsorbtsii Organicheskikh Parov. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21, pp. 1351–1362.
- DUBININ, M., 1947b. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Doklady Akademii Nauk. SSSR*, 55, pp. 327–329.
- DUY, N.N., VAN PHU, D., LAN, N.T.K., DUOC, N.T., HIEN, N.Q., HIEP, B.N., HAN, B.N. et HA, B.M., 2019. Treatment of real textile wastewater using electron beam irradiation. *Acta Chemica Iasi*, 27, pp. 303–316. DOI: 10.2478/achi-2019-0019.
- EL BOUJAADY, H., MOURABET, M., EL RHILASSI, A., BENNANI-ZIATNI, M., EL HAMRI, R. et TAITAI, A., 2016. Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(11), pp. 4049-4063.
- EL HADDAD, M., 2016. Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Taibah University for Science*, 10(5), pp. 664–674. DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.08.007.
- EL HAJAMA, M., IDRISSE KANDRI, N., HARRACH, A., EL KHOMSI, A. et ZEROUALE, A., 2019. Adsorption of Methylene Blue on industrial softwood waste "Cedar" and hardwood waste "Mahogany": comparative study. *Materials Today: Proceedings*, 13, pp. 812–821.
- ELBARIJI, S., ELAMINE, M., ELJAZOULI, H., KABLI, H., LACHERAI, A. et ALBOURINE, A., 2006. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes Rendus Chimie*, 9, pp. 1314–1321.
- ERDEM, I., 2015. Natural dyeing with *Acacia nilotica* L. *International Journal of Arts and Sciences*, 8(3), pp. 137–143.
- ERFANI, M. et JAVANBAKHT, V., 2017. Methylene Blue removal from aqueous solution by a biocomposite synthesized from sodium alginate and wastes of oil extraction from almond peanut. *Biomac*. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.003.
- FAN, Y., ZHAO, Y., LIU, A., HAMILTON, A., WANY, C., LI, L., YANG, Y. et YANG, L., 2018. Indigenous knowledge of dye-yielding plants among Bai communities in Dali, Northern Yunnan, China. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 14(74), pp. 1–11. DOI: 10.1186/s13002-018-0274-z.
- FIDELES, R.A., DIAS FERREIRA, G.M., TEODORO, F.S., HERRERA ADARME, O.F., MENDES DA SILVA, L.H., GIL, L.F. et GURGEL, L.V.A., 2018. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515, pp. 172–188.
- FLORES, C.V., OBESO, J.L., VILTRES, H., TORRES-GARCIA, E., RAJABZADEH, A.R., SRINIVASAN, S., PERALTA, R.A., IBARRA, I.A. et LEYVA, C., 2024. Spent coffee ground–

calcium alginate biosorbent for adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions. *RSC Sustainability*, 2, p. 239.

FOO, K.Y. et HAMEED, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, pp. 2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FOSTER, S. et BJERRE, T.K., 2022. Diffuse agricultural pollution of groundwater: addressing impacts in Denmark and Eastern England. *Water Quality Research Journal*, 58(1), p. 14. DOI: 10.2166/wqrj.2022.022.

FRAYN, K.N., 2012. D.C. Knottenbelt, *Calendula officinalis* poisoning in two horses. *Equine Veterinary Education*, 24(12), pp. 625–629.

FREUNDLICH, H., 1907. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U, pp. 385–470. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.

FREUNDLICH, H.F.M., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, pp. 385–470.

FU, S., XU, C., DU, C., TIAN, A. et ZHANG, M., 2011. Encapsulation of C.I. Pigment blue 15:3 using a polymerizable dispersant via emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, pp. 68–74.

GADIPELLY, C., PEREZ-GONZALEZ, A., YADAV, G.D., ORTIZ, I., IBANEZ, R., RATHOD, V.K. et MARATHE, K.V., 2014. Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, pp. 11571–11592. DOI: 10.1021/ie501210j.

GALLÉ, T., BAYERLE, M., PITTOIS, D. et HUCK, V., 2020. Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs. *Water Research*, 173, article 115533.

GALLEGO, S., MONTEMURRO, N., BÉGUET, J., ROUARD, N., PHILIPPOT, L., PÉREZ, S. et MARTIN LAURENT, F., 2021. Ecotoxicological risk assessment of wastewater irrigation on soil microorganisms: fate and impact of wastewater-borne micropollutants in lettuce-soil system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 223, article 112595.

GANZENKO, O., HUGUENOT, D., VAN HULLEBUSCH, E.D., ESPOSITO, G. et OTURAN, M.A., 2014. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, pp. 8493–8524. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.

GEELANI, S.M., BHAT, R.A., ARA, S., MIR, N.A. et BHAT, S.J.A., MISHRA, P.K., 2021. Sustainable technique of quality dye extraction from *Juglans regia* and *Salix alba* for textile application. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, article 100182.

GHAFFARI, H.R., PASALARI, H., TAJVAR, A., DINDARLOO, K., GOUDARZI, B., ALIPOUR, V. et GHANBARNEJAD, A., 2017. Linear and nonlinear two-parameter adsorption isotherm modeling: a case study. *The International Journal of Engineering and Science*, 6, pp. 1–11. DOI: 10.9790/1813-0609010111.

GHIMIRE, K.S., 2004. *Ageratum conyzoides* L. (Asteraceae): A review of its medicinal uses, phytochemistry, and pharmacology. *Asian Journal of Traditional Medicine*, 5(1), pp. 32–50.

GILLIS, J.D., PRICE, G.W. et PRASHER, S., 2017. Lethal and sub-lethal effects of triclosan toxicity to the earthworm *Eisenia fetida* assessed through GC–MS metabolomics. *Journal of Hazardous Materials*, 323, pp. 203–211.

GONZALEZ-MAS, M.C., VALIENTE, M., CERVERA, M.I. et VILLORA, G., 2019. Extraction and characterization of natural dyes from plants: recent advances and future trends. *Processes*, 7(10), article 708.

GONZALEZ-MAS, M.C., VALIENTE, M., CERVERA, M.I. et VILLORA, G., 2019. Extraction and characterization of natural dyes from plants: recent advances and future trends. *Processes*, 7(10), article 708.

GOODWIN, J., 1982. *A Dyer's Manual*. London: Pelham Books.

GOUDJIL, S., GUERGAZI, S., MASMOUDI, T. et ACHOUR, S., 2021. Effect of reactional parameters on the elimination of Congo Red by the combination of coagulation–flocculation with aluminum sulfate. *Desalination and Water Treatment*, 209, pp. 429–436.

GRANITO, V.M., BARBOSA, M.J. et SILVA, L.M., 2018. Natural dyeing of cotton fabrics with logwood extract: study of the dyeing performance. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(12), pp. 2500–2511.

GREEN, S., 2014. Fungal pigments and their applications in textile dyeing. In: *Handbook of Natural Colorants*. John Wiley & Sons, pp. 401–414.

GRYGAR, T.M., HOŠEK, M., NAVRÁTIL, T., BEDNÁREK, J., HÖNIG, J., ELZNICOVÁ, J., PACINA, J., ROHOVEC, J., SEDLÁČEK, J. et SASS, O., 2022. Lessons learnt from the revitalisation of chemical factory in Marktredwitz and river banks downstream: when renaturation can be harmful. *Water*, 14, article 3481. DOI: 10.3390/w14213481.

GUEDIRI, A., BOUGUETTOUCHA, A., CHEBLI, D., CHAFAI, N. et AMRANE, A., 2019. Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid. *Journal of Molecular Structure*. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127290.

GUIN, J.P., BHARDWAJ, Y.K., NAIK, D.B. et VARSHNEY, L., 2014. Evaluation of efficiencies of radiolysis, photocatalysis and ozonolysis of modified simulated textile dye wastewater. *RSC Advances*, 4, pp. 53921–53926. DOI: 10.1039/c4ra10304a.

GUNASUNDARI, E. et SENTHIL KUMAR, P., 2017. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto dried algal biomass (*Spirulina platensis*). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.07.005.

GUO, J., LIN, C., JIANG, C. et ZHANG, P., 2019. Review on noble metal-based catalysts for formaldehyde oxidation at room temperature. *Applied Surface Science*, 475, pp. 237–255. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.238.

GUPTA, S.C., PATCHVA, S. et AGGARWAL, B.B., 2013. Therapeutic roles of curcumin: lessons learned from clinical trials. *AAPS Journal*, 15(1), pp. 195–218.

GWENZI, W., MANGORI, L., DANHA, C., CHAUKURA, N., DUNJANA, N. et SANGANYADO, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 636, pp. 299–313.

- HALSEY, G.D., 1952. The role of surface heterogeneity in adsorption. *Advances in Catalysis*, 4, pp. 259-269.
- HAMAD, H., BASSYOUNI, D., EL-ASHTOUKHY, E.S., AMIN, N. et EL-LATIF, M.A., 2018. Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, pp. 501-512.
- HAPKE, T., KÜHN, F. et SCHUMACHER, M., 2010. *Chemical Principles of Synthetic Dyeing*. Springer, New York.
- HASHEM, A., ANIAGOR, C.O., MOHAMED, L.A., ABDELLAH, E.M., MORSY, O. et ALY, A.A., 2024. Peach seed shell and *Aspergillus oryzae* as adsorbents for the uptake of acid violet 90 dye from wastewater. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 6, article 100115.
- HASSAAN, M.A., EL NEMR, A. et MADKOUR, F.F., 2017. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of direct blue 86 dye in wastewater. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), pp. 11–19.
- HASSANSHAH, N. et KARIMI-JASHNI, A., 2018. Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, pp. 683–690.
- HAUSER, P.J., 2011. Textile dyeing. Rijeka, Croatia: InTech, 1st edition.
- HE, H., XIN, X., QIU, W., LI, D., LIU, Z. et MA, J., 2021. Waste sludge disintegration, methanogenesis and final disposal via various pretreatments: comparison of performance and effectiveness. *Environmental Science and Ecotechnology*, article 100132.
- HE, S., SUN, W., WANG, J., CHEN, L., ZHANG, Y. et YU, J., 2016. Enhancement of biodegradability of real textile and dyeing wastewater by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, pp. 203–207.
- HILL, J., 2004. *Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues*. Springer.
- HO, Y., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, pp. 681–689. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- HO, Y.S., 2003. Removal of metal ions from sodium arsenate solution using tree fern. *Trans IChemE Part B*, 81, pp. 352–356.
- HO, Y.S., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction. *Scientometrics*, 59(1), pp. 171–177.
- HOANG, P.H., HOANG TIEN DAT, THAI DINH CUONG et LE QUANG DIEN, 2022. Pretreatment of coir lignocellulose for preparation of a porous coir–polyurethane composite with high oil adsorption capacity. *RSC Advances*, 12, pp. 14976.
- HOSEN, M.D., RABBI, M.F., RAIHAN, M.A. et AL MAMUN, M.A., 2021. Effect of turmeric dye and biomordants on knitted cotton fabric coloration: A promising alternative to metallic mordanting. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, article 100124.

- HOSSAIN, M.S., DAS, S.C., ISLAM, J.M., AL MAMUN, M.A. et KHAN, M.A., 2018. Reuse of textile mill ETP sludge in environmental friendly bricks—effect of gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 151, pp. 77–83.
- HU, J., WANG, J. et CHEN, R., 2006. Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution by γ -radiation and ozone oxidation. *Science China Series B: Chemistry*, 49, pp. 186–192. DOI: 10.1007/s11426-006-0186-y.
- HU, Q., LIU, Y., FENG, C., ZHANG, Z., LEI, Z. et SHIMIZU, K., 2018. Predicting equilibrium time by adsorption kinetic equations and modifying Langmuir isotherm by fractal-like approach. *Journal of Molecular Liquids*, 268, pp. 728–733. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.07.113.
- HUANG, S., WANG, H., AHMAD, W. et al., 2022. Plastic waste management strategies and their environmental aspects: a scientometric analysis and comprehensive review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, article 4556.
- HUNGER, K. et SEWEKOW, U., 2003. Health and safety aspects. In: HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, pp. 625–641.
- HUNGER, K., 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- IAEA, 2008. *Radiation treatment of polluted water and wastewater*. Austria: IAEA.
- IBEZIM, E.C. et NWANNA, L.C., 2019. Dyeing potential of *Cola acuminata* bark extract: an indigenous source of natural dye. *Nigerian Journal of Natural Products and Medicine*, 23(2), pp. 56–67.
- ILOMS, E., OLOLADE, O.O., OGOLA, H.J.O. et SELVARAJAN, R., 2020. Investigating industrial effluent impact on municipal wastewater treatment plant in Vaal, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), article 1096. DOI: 10.3390/ijerph17031096.
- IMAMURA, K., IKEDA, E., NAGAYASU, T., SAKIYAMA, T. et NAKANISHI, K., 2002. Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, pp. 50–57. DOI: 10.1006/jcis.2001.7967.
- IYIM, T.B. et GÜÇLÜ, G., 2009. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*, 249, pp. 1377–1379.
- JABAR, J.M., ADEDAYO, T.E. et ODUSOTE, Y.A., 2021. Green, eco-friendly and sustainable alternative in dyeing cotton fabric using aqueous extract *Mucuna sloanei* dye: effects of metal salts pre-mordanting on color strength and fastness properties. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, article 100151.
- JACOBSEN, S.E., 2004. The worldwide potential for quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food Reviews International*, 20(1), pp. 1–22.
- JAFARI, N., SOUDI, M.R. et KASRA-KERMANSHAHI, R., 2014. Biodegradation perspectives of azo dyes by yeasts. *Microbiology*, 83(5), pp. 484–497.
- JAIN, N.S. et GOGATE, R.P., 2018. Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated *Prunus dulcis* as biosorbent: Batch and column studies. *Journal of Environmental Management*, 210, pp. 226–238.

- JAIN, S.N., TAMBOLI, S.R., SUTAR, D.S., JADHAV, S.R., MARATHE, J.V., SHAIKH, A.A. et PRAJAPATI, A.A., 2020. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. *Journal of Cleaner Production*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119778.
- JAMIL, A., BOKHARI, T.H., IQBAL, M., BHATTI, I.A., ZUBER, M., NISAR, J. et MASOOD, N., 2020. Gamma radiation and hydrogen peroxide based advanced oxidation process for the degradation of disperse dye in aqueous medium. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 234, pp. 279-294. DOI: 10.1515/zpch-2019-1384.
- JAWAD, A.H., RAZUAN, R., APPATURI, J.N. et WILSON, L.D., 2019. Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (*Citrullus lanatus*) rind prepared via one-step liquid phase H₂SO₄ activation. *Surfaces and Interfaces*, 16, pp. 76-84.
- JIA, P., TAN, H., LIU, K. et GAO, W., 2018. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Bone Char. *Applied Sciences*, 8, article 1903.
- JIN, X., WU, C., TIAN, X., WANG, P., ZHOU, Y. et ZUO, J., 2021. A magnetic-void-porous MnFe₂O₄/carbon microspheres nano-catalyst for catalytic ozonation: preparation, performance and mechanism. *Environmental Science & Ecotechnology*, 7, article 100110.
- JOHNSON, P., 2020. *Advanced Textile Dyeing and Finishing Techniques*. London: CRC Press.
- JONES, A., 2018. Fungi in color: the role of fungal pigments in coloration of fungi. In: *Biodiversity and Biomedicine*. Springer, pp. 171-191.
- KADAM, C.A., BHOGE, N.D. et FAROOQUI, M., 2018. Applications of bael (*Aegle marmelos*) fruit shell in natural and treated forms as adsorbents to removal of basic green (malachite green) from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 7, pp. 41-50.
- KANAKARAJU, D., RUSYDAH, N., SHAHDAD, M., LIM, Y. et PACE, A., 2018. Magnetic hybrid TiO₂/Alg/FeNPs triads for the efficient removal of methylene blue from water. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 8, pp. 50-62.
- KANNANMARIKANI, U.S. et KANNIAPPAN, R., 2015. Assessment of dyeing properties and quality parameters of natural dye extracted from *Lawsonia inermis*. *European Journal of Experimental Biology*, 5(7), pp. 62–70.
- KANT, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), pp. 22–26.
- KAPUR, M., 2007. The uses of natural dyes in historical textiles. In: *Textile Conservators: A Handbook*, pp. 34–56.
- KAPWATA, T., WRIGHT, C.Y., REDDY, T., STREET, R., KUNENE, Z. et MATHEE, A., 2023. Relations between personal exposure to elevated concentrations of arsenic in water and soil and blood arsenic levels amongst people living in rural areas in Limpopo, South Africa. *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1–13. DOI: 10.1007/s11356-023-26813-9.
- KARISHMA, V.C. DEIVAYANAI, P. THAMARAI, A. SARAVANAN et YAASHIKAA, P.R., 2024. Adsorption dynamics of Eriochrome Black dye removal using raw and ultrasonicated *Pithecellobium* seed biomass: ANN modeling and mechanisms. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 7, article 100143.

- KARTHIKA, M. et VASUKI, M., 2019. Adsorption of Alizarine Red-S Dye from Aqueous Solution by Sago Waste: Resolution of Isotherm, Kinetics and Thermodynamics. *Materials Today: Proceedings*, 14, pp. 358–367.
- KARUNGAMYE, P., RUGAIKA, A., MTEI, K. et MACHUNDA, R., 2022. The Pharmaceutical Disposal Practices and Environmental Contamination: A Review in East African Countries. *HydroResearch*, 5, pp. 99–107. DOI: 10.1016/j.hydres.2022.11.001.
- KAUL, N., SINGH, J. et HANDA, G., 2013. Henna (*Lawsonia inermis*) induced hemolytic anemia in G6PD deficiency. *Clinical Toxicology*, 51(9), pp. 917–918.
- KAUR, V., 2015. Dyeing of cotton with tea as a natural dye. *International Journal of Engineering and Innovative Research*, 4(1), pp. 184–187.
- KHATAEE, A., EGHBALI, P., IRANI-NEZHAD, M.H. et HASSANI, A., 2018. Sonochemical synthesis of WS₂ nanosheets and its application in sonocatalytic removal of organic dyes from water solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, pp. 329-339. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.06.003.
- KHATAEE, A., VATANPOUR, V. et GHADIM, A.A., 2009. Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), pp. 1225-1233.
- KHORASANI, A.C. et SHOJAOSADATI, S.A., 2019. Magnetic pectin-*Chlorella vulgaris* biosorbent for the adsorption of dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, article 103062.
- KORPI, A., JARNBERG, J. et PASANEN, A.L., 2009. Microbial volatile organic compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 39(2), pp. 139-193.
- KRISHNA, N.N., PRAVEEN, M. et MANGAM, V., 2018. Study on influence of heat treatment on mechanical properties and machinability during CNC turning of AA6061 alloy. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 377, IOP Publishing, article 012025.
- KRISHNAN, S., KADIER, A., FADHIL BIN, M.D., DIN, M., NASRULLAH, M., NAJIHA, N.N.S.M.T., et SINGH, L., 2021. Application of bioelectrochemical systems in wastewater treatment and hydrogen production. In: *Delivering Low Carbon Biofuels and Bioproducts Recovery*, pp. 31–44. DOI: 10.1016/B978-0-12-821841-9.00003-7.
- KRISHNAN, S., ZULKAPLI, N.S., KAMYAB, H., TAIB, S.M., DIN, M.F.B.M., MAJID, Z.A. et OTHMAN, N., 2021. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: an overview. *Environmental Technology & Innovation*, 22, article 101525. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101525.
- KULKARNI, S.S., BODAKE, U.M. et PATHADE, G.R., 2011. Extraction of natural dye from chili (*Capsicum annum*) for textile coloration. *University Journal of Environmental Research and Technology*, 1, pp. 58–63.
- KUMAR, M.P., NAGALAKSHMI, K., JAYARAJU, M. et PRASAD, T.L., LAKSHMANNA, B., 2020. Deciphering water quality using WQI and GIS in Tummalapalle Uranium Mining area, Cuddapah Basin, India. *Water Science*, 34(1), pp. 65–74. DOI: 10.1080/11104929.2020.1765450.
- KUMAR, R., TRIPATHI, Y.C. et KAUSHIK, P.K., 2016. Process optimization for extraction of natural dye from *Mallotus philippiensis* fruits and its application on different fabrics. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 5(4), pp. 927–945.

- KUPETA, A.J.K., NAIDOO, E.B. et OFOMOJA, A.E., 2018. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. *Journal of Cleaner Production*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.034.
- LAGERGREN, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, pp. 1–39.
- LAGHZAL, A., HMAMOU, M., BOUDINAR, B., NOUJ, N., IGHNIH, H., SALMOUN, F., AZZIRGUE, E.M. et TLIQUI, Y., 2024. Valorizing Moroccan Crab Shells to Purify Water from Orange G Dye: Exploring Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100738.
- LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, pp. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- LASKAR, I.I. et HASHISHO, Z., 2020. Insights into modeling adsorption equilibria of single and multicomponent systems of organic and water vapors. *Separation and Purification Technology*, 241, article 116681. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116681.
- LE CAËR, S., 2011. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation, a Review. *Water*, 3, pp. 235–253. DOI: 10.3390/w3010235.
- LEI, C., WEN, F., CHEN, J., CHEN, W., HUANG, Y. et WANG, B., 2021. Mussel-inspired synthesis of magnetic carboxymethyl chitosan aerogel for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Polymer*, 213, article 123316.
- LEME, D.M., PRIMO, F.L., GOBO, G.G., DA COSTA, C.R.V., TEDESCO, A.C. et DE OLIVEIRA, D.P., 2015. Genotoxicity assessment of reactive and disperse textile dyes using human dermal equivalent (3D cell culture system). *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 78(7), pp. 466-480.
- LEVCHIK, S., 2011. *Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence*. John Wiley & Sons.
- LI, C.W., CHEN, Y.M., CHIOU, Y.C. et LIU, C.K., 2007. Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 570-576. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.076.
- LI, H., XUE, S., CAO, Y., YUE, X., ZHANG, A. et CHEN, C., 2020. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by WO₃@PVP with elevated conduction band level and improved charge carrier separation property. *Environmental Science and Ecotechnology*, 3, article 100034.
- LI, Z., CHANG, P.H., JIANG, W.T., JEAN, J.S. et HONG, H., 2011. Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal*, 168, pp. 1193–1200.
- LIANG, S., GUO, X., FENG, N. et TIAN, Q., 2010. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), pp. 756–762.
- LIM, L.B.L., PRIYANTHA, N., TENNAKOON, D.T.B., CHIENG, H.I., KHAIRUD DAHRI, M. et SUKLUENG, M., 2017. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, pp. S3216–S3228.

- LIN, C.Y., LIN, L.Y., WEN, T.W. et al., 2013. Association between levels of serum perfluorooctane sulfate and carotid artery intima-media thickness in adolescents and young adults. *International Journal of Cardiology*, 168, pp. 3309-3316.
- LIU, C., NAUERT, S.L., ALSINA, M.A., WANG, D., GRANT, A., HE, K., WEITZ, E., NOLAN, M., GRAY, K.A. et NOTESTEIN, J.M., 2019. Role of surface reconstruction on Cu/TiO₂ nanotubes for CO₂ conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 255, article 117754. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117754.
- LIU, W., YOU, Y., SUN, D., WANG, S., ZHU, J. et LIU, C., 2018. Decolorization and detoxification of water-insoluble Sudan dye by *Shewanella putrefaciens* CN32 cocultured with *Bacillus circulans* BWL1061. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, pp. 11–17.
- LUCAS, M.S. et PERES, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, pp. 236–244. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.07.007.
- MA, H., KONG, A., JI, Y., HE, B., SONG, Y. et LI, J., 2018. Ultrahigh adsorption capacities for anionic and cationic dyes from wastewater using only chitosan. *Journal of Cleaner Production*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.217.
- MAALOUL, N., OULEGO, P., RENDUELES, M., GHORBAL, A. et DIAZ, M., 2017. Novel biosorbents from almond shells: Characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.037.
- MADIHI-BIDGOLI, S., ASADNEZHAD, S., YAGHOOT-NEZHAD, A. et HASSANI, A., 2021. Azurobine degradation using Fe₂O₃@multi-walled carbon nanotube activated peroxydisulfate (PMS) under Uva-led irradiation: Performance, Mechanism and Environmental Application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), article 106660.
- MAHMOUD, M.S., FARAH, J.Y. et FARRAG, T.E., 2013. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, pp. 211–216.
- MAHMUDABADI, T.Z., EBRAHIMI, A.A., ESLAMI, H., MOKHTARI, M., SALMANI, M.H., GHANEIAN, M.T., MOHAMADZADEH, M. et PAKDAMAN, M., 2018. Optimization and economic evaluation of modified coagulation–flocculation process for enhanced treatment of ceramic-tile industry wastewater. *AMB Express*, 8(1), pp. 1–12.
- MALANA, M.A., QURESHI, R.B. et ASHIQ, M.N., 2011. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 172, pp. 721–727. DOI: 10.1016/j.cej.2011.06.041.
- MANSUR, D.E., SILVA, D.O., DA COSTA, J.G., SANTOS, H.S. et DA COSTA, H.S., 2014. *Hibiscus sabdariffa* L. calyx extracts and anthocyanins: pH, heat, light stability, and antioxidant activity. *Food Research International*, 64, pp. 465-473.
- MARGUÍ, E., QUERALT, I. et DE ALMEIDA, E., 2022. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, 303, article 135006.
- MARIANA, M. et CAIRRAO, E., 2020. Phthalates implications in the cardiovascular system. *Journal of Cardiovascular Development and Disease*, 7, article 26.

- MARIN, N.M., PASCU, L.F., DEMBA, A., NITA-LAZAR, M. et BADEA, I.A., 2019. Removal of the Acid Orange 10 by ion exchange and microbiological methods. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), pp. 6357–6366.
- MARTINEZ, M., MIRALLES, N., HIDALGO, S., FIOL, N., VILLAESCUSA, I. et POCH, J., 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, B133, pp. 203–211.
- MARTINEZ-MORATA, I., BOSTICK, B.C., BEN, O.C., DUNCAN, D.T. et al., 2022. Nationwide geospatial analysis of county racial and ethnic composition and public drinking water arsenic and uranium. *Nature Communications*, 13, article 7461. DOI: 10.1038/s41467-022-35185-6.
- MATTSSON, K., RIGNELL-HYDBOM, A., HOLMBERG, S. et al., 2015. Levels of perfluoroalkyl substances and risk of coronary heart disease: findings from a population-based longitudinal study. *Environmental Research*, 142, pp. 148–154.
- MEDRANO-RODRÍGUEZ, F., PICOS-BENÍTEZ, A., BRILLAS, E., BANDALA, E.R., PEREZ, T. et PERALTA-HERNANDEZ, J.M., 2020. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, article 114360. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114360.
- MIRJALILI, M. et KARIMI, L., 2013. Extraction and characterization of natural dye from green walnut shells and its use in dyeing polyamide: focus on antibacterial properties. *J. Chem.*, 2013, pp. 1–9.
- MITROWSKA, K. et POSYNIK, A., 2020. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. *Science of the Total Environment*, 717, article 137222.
- MIYAH, Y., IDRISSE, M. et ZERROUQ, F., 2015. Étude et modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants argileux (Pyrophyllite, Calcite). *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, pp. 699–712.
- MOHAMAD, Z., RAZAK, A.A., KRISHNAN, S., SINGH, L., ZULARISAM, A.W. et NASRULLAH, M., 2022. Treatment of palm oil mill effluent using electrocoagulation powered by direct photovoltaic solar system. *Chemical Engineering Research and Design*, 177, pp. 578–582. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.11.019.
- MONDAL, M.I.H., CHAKRABORTY, S.C., RAHMAN, M.S., MARJUBAN, S.M.H., AHMED, F., ZHOU, J.L., AHMED, M.B. et ZARGAR, M., 2024. Adsorbents from rice husk and shrimp shell for effective removal of heavy metals and reactive dyes in water. *Environmental Pollution*, 346, article 123637.
- MONGKHOLRATTANASIT, R., KLAICHOL, C., RUNGRUANGKITKRAI, N. et SASIVATCHUTIKOOL, P., 2016. Dyeing of nylon fabric with natural dye from *Cassia fistula* fruit: a research on effect metal mordants concentration. *Materials Science Forum*, 857, pp. 487–490.
- MONTANES, M.T., GARCÍA-GABALDON, M., ROCA-PEREZ, L., GINER-SANZ, J.J., MORA-GOMEZ, J., PEREZ-HERRANZ, V., 2020. Analysis of norfloxacin ecotoxicity and the relation with its degradation by means of electrochemical oxidation using different anodes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188, article 109923.

- MONTES CANDIDO, I.C., DIAS SOARES, J.M., DE ARAUJO BARROS BARBOSA, J. et DE OLIVEIRA, H.P., 2019. Adsorption and identification of traces of dyes in aqueous solutions using chemically modified eggshell membranes. *Bioresource Technology Reports*, 7, article 100267.
- MOODY, V. et NEEDLES, H.L., 2004. *Tufted Carpet: Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*. William Andrew, 1st edition, United States.
- MOTSCHI, H., 2000. ETAD guidance on labelling of reactive dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, pp. 251–252.
- MOUSSOUT, H., AHLAFI, H., AAZZA, M. et MAGHAT, H., 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4, pp. 244–254. DOI: 10.1016/j.kijoms.2018.04.001.
- NABGAN, W., JALIL, A.A., NABGAN, B., IKRAM, M., ALI, M.W. et LAKSHMINARAYANA, P., 2022. A state-of-the-art overview of carbon-based composites applications for detecting and eliminating pharmaceuticals containing wastewater. *Chemosphere*, 288, article 132535.
- NADERI, P., SHIRANI, M., SEMNANI, A. et GOLI, A., 2018. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with *Centaurea* stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, pp. 372–381. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.07.091.
- NADIA, M.C., LICHTFOUSE, E., LIU, G., BALARAM, V. et al., 2022. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants. *Journal of Environmental Chemistry Letters*, 20, pp. 2311–2338. DOI: 10.1007/s10311-022-01447-4.
- NAJAA, G., MUSTIN, C., VOLESKY, B. et BERTHELIN, J., 2005. A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents. *Water Research*, 39, pp. 579–588.
- NASIRI, J., MOTAMEDI, E., NAGHAVI, M.R. et GHAFoori, M., 2019. Removal of crystal violet from water using β -cyclodextrin functionalized biogenic zero-valent iron nanoadsorbents synthesized via aqueous root extracts of *Ferula persica*. *Journal of Hazardous Materials*, 367, pp. 325–338. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.079.
- NAZIR, S., ASLAM KHAN, M.U., AL-ARJAN, W.S., ABD RAZAK, S.I., JAVAD, A. et ABDUL KADIR, M.R., 2021. Nanocomposite hydrogels for melanoma skin cancer care and treatment: in-vitro drug delivery, drug release kinetics and anti-cancer activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, article 103120.
- NGATIA, M., KITHIA, S.M. et VODA, M., 2023. Effects of anthropogenic activities on water quality within Ngong River Sub-Catchment, Nairobi, Kenya. *Water*, 15, article 660. DOI: 10.3390/w15040660.
- NGULUBE, T., GUMBO, J.R., MASINDI, V. et MAITY, A., 2018. Calcined magnesite as an adsorbent for cationic and anionic dyes: characterization, adsorption parameters, isotherms and kinetics study. *Heliyon*, 4, article e00838. DOI: 10.1016/j.heliyon.2018.e00838.
- NGUYEN, H.L. et BECHTOLD, T., 2021. Thermal stability of natural dye lakes from Canadian goldenrod and onion peel as sustainable pigments. *Journal of Cleaner Production*, 315, article 128195.

- NGUYEN, T.A., FU, C.-C. et JUANG, R.-S., 2016. Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*, 304, pp. 313–324.
- NIDIRY, E.S., BHAT, S.G. et SAHOO, P.R., 2016. Lutein content and in vitro antioxidant activity of different varieties of Indian marigold flower (*Tagetes* spp.). *Journal of Food Science and Technology*, 53(9), pp. 3495-3502. DOI: 10.1007/s13197-016-2325-6.
- NIINIMÄKI, K., PETERS, G., DAHLBO, H., PERRY, P., RISSANEN, T. et GWILT, A., 2020. The environmental price of fast fashion. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1, pp. 189–200.
- NOHL, J.F., FARR, N.T.H., SUN, Y., HUGHES, G.M., CUSSEN, S.A. et RODENBURG, C., 2022. Low-voltage SEM of air-sensitive powders: from sample preparation to micro/nano analysis with secondary electron hyperspectral imaging. *Micron*, 156, article 103234.
- NOWAK, K.M., MILTNER, A., POLL, C., KANDELER, E., STRECK, T. et PAGEL, H., 2020. Plant litter enhances degradation of the herbicide MCPA and increases formation of biogenic non-extractable residues in soil. *Environmental International*, 142, article 105867.
- NWUZORA, I.C., ADINOYI, B.J., OKEY-ONYESOLU, C.F. et OYEOKA, H.C., 2023. *Hibiscus sabdariffa* natural dye extraction process with central composite design for optimal extract yield. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 2, article 100008.
- OBAKENG, B., SAHEED, N., SANNI, O., VILJOEN, E.L., PHOLOS, A. et PAKADE, V.E., 2023. Surfactant-modified macadamia nutshell for enhancement of methylene blue dye adsorption from aqueous media. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, article 100357.
- OBIRIKORANG, K.A., NKANSAH, G.O., AMPONSAH, O. et AMANKWAH, E.A., 2014. Chemical composition of three varieties of yam (*Dioscorea* species) tubers in Ghana. *American Journal of Food Science and Nutrition Research*, 1(4), pp. 58–64.
- OFOMOJA, A.E., 2007. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry*, 42, pp. 16-24.
- OFOMOJA, A.E., PHOLOS, A. et NAIDOO, E.B., 2014. Kinetics and competitive modeling of cesium biosorption onto iron(III) hexacyanoferrate modified pine cone powder. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 92, pp. 71-78.
- OKWU, D.E. et OMODAMIRO, O.D., 2014. Proximate, mineral and anti-nutrient composition of *Cola nitida* and *Cola acuminata* seeds. *International Journal of Physical Sciences*, 9(9), pp. 178-187.
- ONU, C.E., OHALE, P.E., EKWUEME, B.N., OBIORA-OKAFO, I.A., OKEY-ONYESOLU, C.F., ONU, C.P., EZEMA, C.A. et ONU, O.O., 2022. Modeling, optimization, and adsorptive studies of bromocresol green dye removal using acid functionalized corn cob. *Cleaner Chemical Engineering*, 4, article 100067.
- ONWUKA, G.I. et OKEREKE, C.J., 2018. *Hibiscus sabdariffa* calyx extract as a source of natural dye: extraction, characterization, and application. *International Journal of Natural Dyes*, 5(2), pp. 78-90.
- OSUJI, C.M. et EZE, F.C., 2020. Traditional use of *Lawsonia inermis* leaves for dyeing and its modern applications. *Journal of Applied Plant Science*, 15(1), pp. 34-45.

- OVEISI, M., ASLI, M.A. et MAHMOODI, N.M., 2018. MIL-Ti metalorganic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *Journal of Hazardous Materials*, 347, pp. 123–140. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.057.
- OYENIRAN, D.O., SOGBANMU, T.O. et ADESALU, T.A., 2021. Antibiotics, algal evaluations and subacute effects of abattoir wastewater on liver function enzymes, genetic and haematologic biomarkers in the freshwater fish *Clarias gariepinus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 212, article 111982.
- OYETADE, J.A., MACHUNDA, R.L. et HILONGA, A., 2022. Photocatalytic degradation of azo dyes in textile wastewater by polyaniline composite catalyst – a review. *Scientific African*, 17, article e01305.
- OZBEY UNAL, B., BILICI, Z., UGUR, N., ISIK, Z., HARPUTLU, E., DIZGE, N. et OCAKOGLU, K., 2019. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. *Journal of Water Process Engineering*, 32, article 100897.
- PAL, A., KUMAR, R., UPADHYAY, L. et TRIPATHI, Y., 2018. Antifungal activity of natural dye from aerial biomass of *Barleria prionitis* L. and dyed fabrics. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (International English Edition)*, 37(1), pp. 213-221.
- PALACIO, D.A., ARANDA, F.L. et RIVAS, B.L., 2022. Removal of antibiotic emerging pollutants: an overview. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 67, pp. 5547-5561.
- PANDEY, P.K., KASS, P.H., SOUPIR, M.L. et al., 2014. Contamination of water resources by pathogenic bacteria. *AMB Express*, 4, article 51. DOI: 10.1186/s13568-014-0051-x.
- PATTANAİK, L., NAIK, S.N., HARIPRASAD, P. et PADHI, S.K., 2021. Influence of various oxidation parameter(s) for natural indigo dye formation from *Indigofera tinctoria* L. biomass. *Environmental Challenges*, 4, article 100157.
- PEIGHAMBARDUSTA, S.J. et SAFARZADEH, H., 2023. Swelling behavior study of poly(methacrylic acid-co-acrylamide) nanocomposite hydrogel adsorbents containing different nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.5004/dwt.2023.29610.
- PEREIRA, A., SILVA, L., LARANJEIRO, C., LINO, C. et PENA, A., 2020. Selected pharmaceuticals in different aquatic compartments: Part II—toxicity and environmental risk assessment. *Molecules*, 25(8), article 1796.
- PEREZ-CALDERON, J., SANTOS, M.V. et ZARITZKY, N., 2018. Reactive Red 195 dye removal using chitosan coacervated particles as biosorbent: analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.039.
- PÉREZ-CARRASCOSA, F.M., GÓMEZ-PEÑA, C., ECHEVERRÍA, R. et al., 2021. Historical exposure to persistent organic pollutants and cardiovascular disease: a 15-year longitudinal analysis focused on pharmaceutical consumption in primary care. *Environment International*, 156, article 106734.
- PERIYASAMY, A.P., 2024. Recent advances in the remediation of textile-dye-containing wastewater: prioritizing human health and sustainable wastewater treatment. *Sustainability*, 16, article 495.
- PHAM, V.L., KIM, D.-G. et KO, S.-O., 2020. Mechanisms of Methylene Blue Degradation by Nano-Sized MnO₂ Particles. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24, pp. 1976–3808.

- PHOLOSİ, A., OFOMOJA, A.E. et NAİDOO, E.B., 2013. Effect of chemical extractants on the biosorptive properties of pine cone powder: influence on lead(II) removal mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, pp. 77-86.
- POLESELLO, S. et QUEVAUVİLLER, P., 2018. Techniques analytiques pour les polluants émergents. Issue de l'offre Techniques d'analyse, *Techniques de l'ingénieur*, P4240. DOI: 10.51257/a-v1-p4240.
- POPOOLA, A.V., 2015. *The chemistry of colours in dyes and pigments*. Witd Publishing Ltd.
- POSTAI, D.L., DEMARCHI, C.A., ZANATTA, F., CİPRIANI MELO, D.C. et RODRİGUES, C.A., 2016. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites moluccana*, a low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55, pp. 1713-1723.
- QIAN, W.C., LUO, X.P., WANG, X., GUO, M. et LI, B., 2018. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157, pp. 300–306. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.088.
- RAMPRASATH, R., KAVI, G.G. et RATHI, T.S., 2017. Isolation of natural dyes from *Hibiscus rosa-sinensis* and marigold flower and dyeing properties of the dyes on cotton cloth. *Journal of Applied Chemistry*, 10(5), pp. 74–79.
- RASILİNGWANI, T.E., GUMBO, J.R., MASİNDI, V. et FOTEİNİS, S., 2024. Removal of Congo red dye from industrial effluents using metal oxide-clay nanocomposites: Insight into adsorption and precipitation mechanisms. *Water Resources and Industry*, 31, article 100253.
- REDDY, A.G.S., REDDY, D.V., REDDY, M.S., KUMAR, P.K. et NAIK, 2016. Evaluation of fluoride enrichment processes in groundwater of Chimakurthy granitic pluton complex in Prakasam District, India. *Asian Journal of Environmental Science and Technology*, 10, pp. 350-379. DOI: 10.5897/AJEST2015.2036.
- REDLİCH, O. et PETERSON, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63, pp. 1024–1026. DOI: 10.1021/j150576a611.
- REEMTSMA, T., ALDER, L. et BANASIAK, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Research*, 47, pp. 5535–5545.
- REHMAN, J.F., KHAN, F., FAZAL, A.U., HAFEEZ, T. et RASHİD, A.N., 2022. Real textile industrial wastewater treatment and biodiesel production using microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 165, article 106559. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106559.
- RİM, K.T., KOO, K.H. et PARK, J.S., 2013. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. *Safety and Health at Work*, 4, pp. 12–26. DOI: 10.5491/SHAW.2013.4.1.12.
- RİPPON, J.A. et EVANS, D.J., 2012. Improving the properties of natural fibres by chemical treatments. In: *Handbook of Natural Fibres*, pp. 63–140. DOI: 10.1533/9780857095510.1.63.
- RODRİGUES, A.E. et SILVA, C.M., 2016. What's wrong with Lagergren pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, 306, pp. 1138-1142. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.055.

- ROSSETTO, R., MACIEL, G.M., BORTOLINI, D.G., RIBEIRO, V.R. et HAMINIUK, C.W.I., 2020. Acai pulp and seeds as emerging sources of phenolic compounds for enrichment of residual yeasts (*Saccharomyces cerevisiae*) through biosorption process. *LWT*, 128. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109447.
- ROUT, S., KUMAR, A., RAVI, P.M. et TRIPATHI, R.M., 2015. Pseudo second order kinetic model for the sorption of U (VI) onto soil: A comparison of linear and non-linear methods. *International Journal of Environmental Sciences*, 6, pp. 145–154. DOI: 10.6088/ijes.6017.
- ROY, A., KEESARI, T., MOHOKAR, H., PANT, D., SINHA, U.K. et MENDHEKAR, G.N., 2020. Geochemical evolution of groundwater in hard-rock aquifers of South India using statistical and modelling techniques. *Hydrological Sciences Journal*, 65(6), pp. 951–968. DOI: 10.1080/02626667.2019.1708914.
- ROY, C., DUTTA, A., MAHAPATRA, M., KARMAKAR, M., ROY, J.S.D., MITRA, M., CHATTOPADHYAY, P.K. et SINGHA, N.R., 2019. Collagenic waste and rubber-based resin-cured biocomposite adsorbent for high-performance removal of Hg(II), safranin, and brilliant cresyl blue: a cost-friendly waste management approach. *Journal of Hazardous Materials*, 369, pp. 199–213. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.004.
- SAFARI, M., KHATAEE, A., DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R. et REZAEI, R., 2018. Ultrasonically facilitated adsorption of an azo dye onto nanostructures obtained from cellulosic wastes of broom and cooler straw. *Journal of Colloid and Interface Science*. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.03.076.
- SAFTNER, D.M., BACON, S.N., ARIENZO, M.A., ROBTROY, E. et al., 2023. Predictions of arsenic in domestic well water sourced from alluvial aquifers of the Western Great Basin, USA. *Environmental Science & Technology*, 57(8), pp. 3124–3133. DOI: 10.1021/acs.est.2c07948.
- SAHIN, R. et TAPADIA, K., 2015. Comparison of linear and non-linear models for the adsorption of fluoride onto geo-material: limonite. *Water Science and Technology*, 72, pp. 2262–2269. DOI: 10.2166/wst.2015.449.
- SAKR, F., ALAHIANE, S., SENNAOUI, A. et al., 2019. Removal of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution by adsorption on two types of biomaterial of South Morocco. *Materials Today: Proceedings*. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.08.101.
- SAKR, F., SENNAOUI, A., DINNE, M., ALAHIANE, S., BAKAS, I., BELMODEN, M. et ASSABBANE, A., 2017. Application in chromium (VI) removal of natural and dried cactus. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 29, pp. 145–152.
- SALAUDDIN, S.M., MIA, R., HAQUE, M.A. et SHAMIM, A.M., 2021. Review on Extraction and Application of Natural Dyes. *Textile & Leather Review*, 4(4), pp. 218–233. DOI: 10.31881/TLR.2021.09.
- SALIMI, A. et ROOSTA, A., 2019. Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents. *Thermochimica Acta*, 675, pp. 134–139.
- SAMANTA, A.K., AWWAD, N. et ALGARNI, H.M., 2020. Chemistry and technology of natural and synthetic dyes and pigments. London: IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.83199.
- SAMSAMI, M., MOHAMADIZANIANI, M., SARRAFZADEH, M.H., RENE, E.R. et FIROOZBAHR, M., 2020. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, pp. 138–163.

- SANTOS, M., COELHO, R. et LOPES, A., 2020. Plant-based dyes: opportunities and challenges for sustainable coloration. *Dyes and Pigments*, 182, article 108583.
- SAOD, W.M., OLIVER, I.W., CONTINI, A. et ZHOLOBENKO, V., 2025. Synthesis and characterisation of an iron oxide mesoporous silica nano-composite and its application in removal of methylene blue dye. *Journal of Molecular Structure*, 1319, article 139390.
- SARATALE, R.G., SIVAPATHAN, S., SARATALE, G.D., BANU, J.R. et KIM, D.S., 2019. Hydroxamic acid mediated heterogeneous Fenton-like catalysts for the efficient removal of Acid Red 88, textile wastewater and their phytotoxicity studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167, pp. 385–395.
- SATISH KUMAR, A., SHALINI, B., ANURAG ROY, C., PRASANNA, S., BALASUNDARAPRABHU, R. et SUNDARAM, S., 2024. Solvent selection for anthocyanin dye extraction from *Kigelia africana* and *Hibiscus sabdariffa* for dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 20, article 100233.
- SEADER, J.D. et HENLEY, E.J., 2006. *Separation Process Principles*. 2e éd. United States: John Wiley & Sons.
- SEMWAL, R.B., SEMWAL, D.K. et KAPOOR, P., 2012. Dyeing properties of *Berberis aristata* DC with natural and synthetic mordants. *Trends in Applied Sciences Research*, 7, pp. 392–399. DOI: 10.3923/tasr.2012.392.399.
- SEREJO, M.L., FRANCO MORGADO, M., GARCÍA, D., GONZALEZ-SANCHEZ, A., MENDEZ-ACOSTA, H.O. et TOLEDO-CERVANTES, A., 2019. Environmental Resilience by Microalgae. Elsevier Inc. DOI: 10.1016/B978-0-12-817536-1.00019-9.
- SERRANO, A., SOUSA, M.M., HALLETT, J., LOPES, J.A. et OLIVEIRA, M.C., 2011. Analysis of natural red dyes (cochineal) in textiles of historical importance using HPLC and multivariate data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(2), pp. 735-743.
- SHAJI, E., SANTOSH, M., SARATH, K.V., PRAKASH, P., DEEPCHAND, V. et DIVYA, B.V., 2021. Arsenic contamination of groundwater: a global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12, article 101079.
- SHARAFI, K., MANSOURI, B., OMER, A.K. et al., 2022. Investigation of health risk assessment and the effect of various irrigation water on the accumulation of toxic metals in the most widely consumed vegetables in Iran. *Scientific Reports*, 12, article 20806.
- SHARMA, A. et VERMA, S., 2017. Treatment of hospital wastewater using electrocoagulation—a review. In: *7th International Conference on Recent Trends in Engineering Science and Management*, Genba Soplanrao Moze College of Engineering, Balewadi, Pune, 1-2 April.
- SHARMA, G., KUMAR, A., NAUSHAD, M., GARCIA-PENAS, A., AL-MUHTASEB, A.H., GHAFAR, A.A., SHARMA, V., AHAMAD, T. et STADLER, F.J., 2018. Fabrication and characterization of gum arabic-cl-poly(acrylamide) nanohydrogel for effective adsorption of crystal violet dye. *Carbohydrate Polymers*. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.004.
- SHARMA, J., SHARMA, S. et SONI, V., 2021. Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: a review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, article 101802.

- SHARMA, S., SHARMA, S.K., ACHARYA, S. et KHANDEGAR, V., 2024. Feasibility and sludge analysis of electrocoagulation process for Direct Violet-35 dye remediation. *Waste Management Bulletin*, 2, pp. 171–180.
- SHINDE, T., CHAUDHARI, D., PATIL, T. et RAICHURKAR, P., 2019. Development of natural dyes extracted from Catechu (kattha). *Chemical Process*, 65(2), pp. 40–44.
- SHRESTHA, A.M., NEUPANE, S. et BISHT, G., 2017. An assessment of physicochemical parameters of selected industrial effluents in Nepal. *Journal of Chemistry*. DOI: 10.1155/2017/3659561.
- SIDDIQUI, S.I., RATHI, G. et CHAUDHRY, S.A., 2018. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*, 264, pp. 275–284.
- SINGH, R.L., SINGH, P.K. et SINGH, R.P., 2017. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes – a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, pp. 21–31. DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.12.022.
- SINGHA, K., PANDIT, P., MAITY, S. et SHARMA, S.R., 2021. Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice. In: *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Woodhead Publishing, pp. 153–164.
- SIPS, R., 1948. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, pp. 490–495. DOI: 10.1063/1.1746922.
- SISHU, F.K., TILAHUN, S.A., SCHMITTER, P., ASSEFA, G. et STEENHUIS, T.S., 2022. Pesticide contamination of surface and groundwater in an Ethiopian highlands' watershed. *Water*, 14, article 3446. DOI: 10.3390/w14213446.
- SIVA, R., 2007. Status of natural dyes and dye-yielding plants in India. *Current Science*, 92, pp. 916–925.
- SIWINSKA-STEFANSKA, K., KUBIAK, A., PIASECKI, A., GOSCIANSKA, J., NOWACZYK, G., JURGA, S. et JESIONOWSKI, T., 2018. TiO₂-ZnO binary oxide systems: comprehensive characterization and tests of photocatalytic activity. *Materials*, 11(5), article 841.
- SMEDLEY, P. et KINNIBURGH, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), pp. 517–568.
- SMITH, J., 2016. Fungal pigments as natural colorants for dyeing of textiles. In: *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. Elsevier, pp. 403–415.
- SONG, P.N., MAHY, J.G., FARCY, A., CALBERG, C., FAGEL, N. et LAMBERT, S.D., 2024. Development of novel composite materials based on kaolinitic clay modified with ZnO for the elimination of azo dyes by adsorption in water. *Results in Surfaces and Interfaces*, 16, article 100255.
- SOTO-HERNANDEZ, M., GARCÍA-MATEOS, R., GUEVARA-LARA, F. et CASTILLO-ESPANA, P., 2012. Chemical composition of the essential oils from fresh leaves, rhizomes and roots of *Annickia chlorantha* Setten & Maas (Annonaceae) from the Yucatán Peninsula. *Journal of Essential Oil Research*, 24(4), pp. 387–394.

- SOUSA, H.R., SILVA, L.S., SOUSA, P.A.A., SOUSA, R.R.M., FONSECA, M.G., OSAJIMA, J.A. et SILVA-FILHO, E.C., 2019. Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, pp. 5432–5442.
- SRIVASTAV, A.L., 2020. Chemical fertilizers and pesticides: role in groundwater contamination. In: *Agrochemicals detection, treatment and remediation*. Elsevier, pp. 143-159.
- SRIVATSAV, P., BHARGAV, B.S., SHANMUGASUNDARAM, V., ARUN, J., GOPINATH, K.P. et BHATNAGAR, A., 2020. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: a review. *Water*, 12, article 3561. DOI: 10.3390/w12123561.
- STOCK, N.L., PELLER, J., VINODGOPAL, K. et KAMAT, P.V., 2000. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. *Environmental Science & Technology*, 34, pp. 1747–1750. DOI: 10.1021/es991231c.
- SUN, W., CHEN, J., CHEN, L., WANG, J. et ZHANG, Y., 2016. Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol. *Chemosphere*, 155, pp. 57–61.
- SURYAVATHI, V., SHARMA, S., SHARMA, S., SAXENA, P., PANDEY, S., GROVER, R., KUMAR, S. et SHARMA, K.P., 2005. Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sanganer on male reproductive systems of albino rats and mice. *Reproductive Toxicology*, 19(4), pp. 547–556.
- SZNAJDER-KATARZYNSKA, K., SURMA, M. et CIESLIK, I., 2019. A review of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terms of sources, applications, human exposure, dietary intake, toxicity, legal regulation, and methods of determination. *Journal of Chemistry*, 2019, article 2717528.
- TAHERIRAD, F., MALEKI, H., BARANI, H., KHASHEI-SIUKI, A. et KHAZAEI, F., 2024. Optimizing dyeing parameters for sustainable wool dyeing using quinoa plant components with antibacterial properties. *Cleaner Engineering and Technology*, 21, article 100780.
- TCHEKA, C., CONRADIE, M.M., ASSINALE, V.A. et CONRADIE, J., 2024. Mesoporous biochar derived from Egyptian doum palm (*Hyphaene thebaica*) shells as low-cost and biodegradable adsorbent for the removal of methyl orange dye: characterization, kinetic and adsorption mechanism. *Chemical Physics Impact*, 8, article 100446.
- TEMKIN, M.I., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, 12, pp. 327–356.
- TEMKIN, M.J. et PYZHEV, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica USSR*, 12, pp. 217–225.
- THAKUR, K., RAJHANS, A. et KANDASUBRAMANIAN, B., 2019. Starch/PVA hydrogels for oil/water separation. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, pp. 32013–32028. DOI: 10.1007/s11356-019-06327-z.
- THANGARAJ, S., BANKOLE, P.O. et SADASIVAM, S.K., 2021. Microbial degradation of azo dyes by textile effluent adapted, *Enterobacter hormaechei* under microaerophilic condition. *Microbiological Research*, 250, article 126805.
- THAW, M., GEBREEGZIABHER, M., VILLAFANE-PAGÁN, J.Y. et al., 2022. Modern groundwater reaches deeper depths in heavily pumped aquifer systems. *Nature Communications*, 13, article 5263. DOI: 10.1038/s41467-022-32954-1.

- THEW XUE ER, C., ZHI SEN, L., SRINOPHAKUN, P. et CHIEN WEI, O., 2023. Recent advances and challenges in sustainable management of plastic waste using biodegradation approach. *Bioresource Technology*, 374, article 128772.
- THIAM, A., TANJI, K., ASSILA, O., ZOUHEIR, M., HAOUNATI, R., ARRAHLI, A., ABEID, A., LAIRINI, S., BOUSLAMTI, R., ZEROUQ, F. et KHERBECHE, A., 2020. Valorization of date pits as an effective biosorbent for Remazol Brilliant Blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Chemistry*, 14. DOI: 10.1155/2020/4173152.
- THU, V.T., TRIEU, M.H., AN, N.H.T., DAT, N.T., LINH, N.D. et MANH, N.B., 2023. Mussel-Inspired biosorbent combined with graphene oxide for removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 255, article 114793.
- TORRES-PALMA, R.A. et SERNA-GALVIS, E.A., 2018. Sonolysis. In: AMETA, S.C. et AMETA, R.B., *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Elsevier Inc. DOI: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00007-3.
- TOTH, J., 1971. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. *Acta Chimica Hungarica*, 69, pp. 311–328.
- TOUMI, K.H., BENGUERBA, Y., ERTO, A., DOTTO, G.L., KHALFAOUI, M., TIAR, C., NACEF, S. et AMRANE, A., 2018. Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste. *Journal of Molecular Liquids*, 264, pp. 127–133.
- TOUNSADI, H., METARFI, Y., TALEB, M., EL RHAZI, K. et RAIS, Z., 2020. Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: epidemiological study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 197, article 110594.
- TREMBLAY, L.A., GADD, J.B. et NORTHCOTT, G.L., 2018. Steroid estrogens and estrogenic activity are ubiquitous in dairy farm watersheds regardless of effluent management practices. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 253, pp. 48–54.
- TREYBAL, R.E., 1980. *Mass transfer operations*. 3rd edition. New York: McGraw Hill.
- TRIUNFO, C., TSIRTSIDOU, K., VANHOUTTE, K., MUCARIA, A., MONTRONI, D., FERMANI, G., FALINI, S. et ROBBENS, J., 2024. Tunable dye adsorbing materials from crab and shrimp waste shells for water remediation. *Materials Today Communications*, 40, article 109441.
- TROJANOWICZ, M., 2019. Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from Waters and Wastewaters by the Use of Ionizing Radiation. *Science of the Total Environment*. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134425.
- TURAL, B., ERTAS, E., ENEZ, B., FINCAN, S.A. et TURAL, S., 2017. Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of *Bacillus subtilis*: kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.019.
- ULLAH, A., CHANGSHENG, H., AKRAM, W. et ABDEL DAIM, M., 2022. Quality assessment of groundwater based on geochemical modelling and water quality index (WQI). *Water*, 14(23), article 3888. DOI: 10.3390/w14233888.
- UMUNAKWE, P.C. et NWANKWO, C.N., 2021. Annatto seeds as a source of natural dye: extraction, characterization, and application. *Journal of Natural Products and Plant Resources*, 11(2), pp. 89–102.

- URBINA-SUAREZ, N.A., ANGEL-OSPINA, A.C., LOPEZ-BARRERA, G.L., BARAJAS-SOLANO, A.F. et MACHUCA-MARTÍNEZ, F., 2024. S-curve and landscape maps for the analysis of trends on industrial textile wastewater treatment. *Environmental Advances*, 15, article 100491.
- VANKAR, P.S. et SHANKER, R., 2009. Dyeing of cotton wool and silk with extract of *Allium cepa*. *Pigment & Resin Technology*, 38(4), pp. 242–247. DOI: 10.1108/03699420910973332.
- VASIC, V., KUKI, D., ŠCIBAN, M., ĐURIŠIĆ-MLADENOVI, N., VELIC, N., PAJIN, B., CRESPO, J., FARRE, M. et ŠEREŠ, Z., 2023. Lignocellulose-Based Biosorbents for the Removal of Contaminants of Emerging Concern (CECs) from Water: A Review. *Water*, 15, article 1853. DOI: 10.3390/w15101853.
- VENKATESH, S., VENKATESH, K. et QUAFF, A.R., 2017. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *Journal of Applied Research and Technology*, 15(4), pp. 340–345.
- VENTURA-CAMARGO, B.D.C. et MARIN-MORALES, M.A., 2013. Azo dyes: characterization and toxicity—a review. *Textile Light Industrial Science and Technology*, 2(2), pp. 85–103.
- VERMA, P. et SAMANTA, S.K., 2018. Microwave-enhanced Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Dyes in Water. Springer International Publishing. DOI: 10.1007/s10311-018-0739-2.
- VETTER, J., 2001. Poisonous seeds of *Abrus precatorius*. *Toxicon*, 39(9), pp. 1437–1440.
- VINODGOPAL, K. et PELLER, J., 2003. Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7. *Research on Chemical Intermediates*, 29, pp. 307–316. DOI: 10.1163/156856703764929967.
- WAHYUNINGSIH, S., RAMELAN, A.H., WARDANI, D.K., AINI, F.N., SARI, P.L., TAMTAMA, B.P.N. et KRISTIAWAN, Y.R., 2016. Indigo dye derived from *Indigofera tinctoria* as natural food colorant. *Materials Science and Engineering*, 193, pp. 1–5.
- WAHYUONOA, R.A. et RISANTO, D.D., 2012. Selection of natural dye photosensitizer for quasi-solid state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cell (DSC) fabrication. *Chemical and Material Engineering*, pp. 1–6.
- WAUQUIER, J.P., 1998. *Le raffinage du pétrole: procédés de séparation, tome 2*. Paris: Editions TECHNIP.
- WEBER, W.J. et MORRIS, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, pp. 31–60.
- WHITE, R., 2017. Fungal pigments: biochemistry and applications. In: *The Fungal Community*, CRC Press, pp. 791–803.
- WIJAYA, R., ANDERSAN, G., SANTOSO, P.S. et IRAWATY, W., 2020. Green Reduction of Graphene Oxide using Kaffir Lime Peel Extract (*Citrus hystrix*) and Its Application as Adsorbent for Methylene Blue. *Scientific Reports*, 10, article 667.
- WU, J., ZHANG, T., CHEN, C., FENG, L., SU, X., ZHOU, L., CHEN, Y., XIA, A. et WANG, X., 2018. Spent substrate of *Ganoderma lucidum* as a new bio-adsorbent for adsorption of three typical dyes. *Bioresource Technology*. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.06.078.

- WU, L., XU, Y., LV, X., CHANG, X., MA, X., TIAN, X., SHI, X., LI, X. et KONG, X., 2021. Impacts of an azo food dye tartrazine uptake on intestinal barrier, oxidative stress, inflammatory response and intestinal microbiome in crucian carp (*Carassius auratus*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 223, article 112551.
- WUITHIER, P., 1972. Le Pétrole : Raffinage et génie chimique, tome 1. Paris: Éditions TECHNIP, 2ème édition.
- XING, J., WANG, X., XUN, J., PENG, J., XU, Q., ZHANG, W. et LOU, T., 2018. Preparation of micro-nanofibrous chitosan sponges with ternary solvents for dye adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 198, pp. 69–75.
- YAKUBU, B.M. et ADEBAYO, G.E., 2019. Potential of *Dioscorea rotundata* tuber extract for natural dyeing: a study of traditional and contemporary applications. *African Journal of Indigenous Dyeing*, 15(3), pp. 120-133.
- YASEEN, D.A. et SCHOLZ, M., 2019. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, pp. 1193-1226.
- YILMAZ, F. et BAHTIYARI, M.I., 2017. Investigation of the usability of *Hibiscus* plant as a natural dye source. *Textile Engineering Department*, Kayseri, Turkey, pp. 952-956.
- YOUNAS, F., BIBI, I., AFZAL, M., AL-MISNED, F., NIAZI, N.K., HUSSAIN, K., SHAHID, M., SHAKIL, Q., ALI, F. et WANG, H., 2023. Unveiling distribution, hydrogeochemical behavior and environmental risk of chromium in tannery wastewater. *Water*, 15, article 391. DOI: 10.3390/w15030391.
- YU, M., HAN, Y., LI, J. et WANG, L., 2017. CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 317, pp. 493–502.
- ZAIED, B.K., RASHID, M., NASRULLAH, M., ZULARISAM, A.W., PANT, D. et SINGH, L., 2020. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, 726, article 138095. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138095.
- ZAPP, P., SCHREIBER, A., MARX, J. et KUCKSHINRICHS, W., 2022. Environmental impacts of rare earth production. *MRS Bulletin*, 47, pp. 267–275. DOI: 10.1557/s43577-022-00286-6.
- ZARGHAMI, Z., AKBARI, A., LATIFI, A.M. et AMANI, M.A., 2016. Design of a new integrated Chitosan PAMAM Dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. *Bioresource Technology*. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.052.
- ZHAI, X., RUAN, C., SHEN, J., ZHENG, C., ZHAO, X., PAN, H. et LU, W.W., 2021. Clay-based nanocomposite hydrogel with attractive mechanical properties and sustained bioactive ion release for bone defect repair. *Journal of Materials Chemistry B*, 9, pp. 2394–2406.
- ZHANG, M.-H., DONG, H., ZHAO, L., WANG, D.-X. et MENG, D., 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, pp. 110–121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.

- ZHANG, M.-H., DONG, H., ZHAO, L., WANG, D.-X. et MENG, D., 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, pp. 110–121. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
- ZHANG, S., MA, W., JU, B., DANG, N., ZHANG, M., WU, S. et YANG, J., 2005. Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes. *Coloration Technology*, 121(4), pp. 183–186. DOI: 10.1111/j.1478-4408.2005.tb00270.x.
- ZHANG, X., LI, F., WANG, J., ZHAO, H. et YU, X.F., 2021. Strategy for improving the activity and selectivity of CO₂ electroreduction on flexible carbon materials for carbon neutral. *Applied Energy*, 298, article 117196.
- ZHANG, Y., FAN, S., LI, S., SONG, Y. et WEN, G., 2020. 3D porous oxygen-enriched graphene hydrogels with well-balanced volumetric and gravimetric performance for symmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 55, pp. 12214–12231.
- ZHAO, H., CAO, P., LU, L., LI, F., PANG, C.H. et WU, T., 2022. Co-regulation of dispersion, exposure and defect sites on CeO₂ (III) surface for catalytic oxidation of Hg⁰. *Journal of Hazardous Materials*, 424, article 126566.
- ZHAO, W., CHEN, I.W. et HUANG, F., 2019. Toward large-scale water treatment using nanomaterials. *Nano Today*, 27, pp. 11–27. DOI: 10.1016/j.nantod.2019.05.003.
- ZHENG, C., ZHENG, H., WANG, Y., SUN, Y., AN, Y., LIU, H. et LIU, S., 2019. Modified magnetic chitosan microparticles as novel superior adsorbents with huge “force field” for capturing food dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 367, pp. 492-503. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.120.
- ZHONG, J., YANG, B., GAO, F.Z., XIONG, Q., FENG, Y., LI, Y., ZHANG, J.N. et YING, G.G., 2021. Performance and mechanism in degradation of typical antibiotics and antibiotic resistance genes by magnetic resin-mediated UV-Fenton process. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 227, article 112908.
- ZUO, S., LI, D., XU, H. et XIA, D., 2020. An integrated microwave-ultraviolet catalysis process of four peroxides for wastewater treatment: free radical generation rate and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 380, article 122434. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122434.

Annexes

Annexe 1 : Isothermes d'adsorption et modèles cinétiques

A1.1. Isothermes d'adsorption

a) Isotherme de Langmuir

L'adsorbant solide a une capacité d'adsorption limitée. Tous les sites actifs sont identiques et ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption en monocouche). Aucune interaction n'existe entre les molécules adsorbées (Langmuir, 1918).

L'équation mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite sous une forme non linéaire, Eq.(1) (Chawla et al., 2017 ; Hu et al., 2018) :

$$q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Cette isotherme présente également quatre formes linéaires rassemblées dans le tableau 19 (Chu et al., 2011 ; Foo et Hameed, 2010 ; Sahin et Tapadia, 2015).

Cette isotherme est la plus utilisée par les chercheurs scientifiques dans les domaines de l'adsorption environnementale car elle est applicable à de faibles concentrations, facile à utiliser, et flexible avec les simulations informatiques, notamment lorsqu'elle est couplée avec des équations de phénomènes de transport (Laskar et Hashisho, 2020).

Tableau A1.1 : Equations des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir

Isotherme	Forme linéaire	Tracé
Langmuir I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$	$1/q_e = f(1/C_e)$
Langmuir II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir III	$q_e = q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir IV	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir V	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

Où Q_L est la capacité maximale de couverture en monocouche ($mg\ g^{-1}$) ; K_L : constante de l'isotherme de Langmuir ($L\ mg^{-1}$) ; C_e : concentration à l'équilibre ($mg\ L^{-1}$) ; et Q_e : quantité d'adsorbant dans l'adsorbant à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

Selon Al-Ghouti et Daana (2020), Langmuir s'est basé sur la structure et la surface des matériaux solides et a ainsi classé l'adsorption en six mécanismes (Al-Ghouti et al., 2020) :

- Premier mécanisme : Adsorption sur un seul site dans une surface composée de sites élémentaires d'adsorption identiques capables de capter une seule molécule adsorbée.
- Deuxième mécanisme : Adsorption multi-sites dans une surface contenant plus d'un type de sites élémentaires d'adsorption, chaque site adsorbant une seule molécule, caractérisée par l'indépendance des sites de liaison et la négligence des interactions adsorbant-adsorbat.
- Troisième mécanisme : Adsorption généralisée (cas des matériaux amorphes continus) : plusieurs sites d'adsorption et plusieurs affinités de l'adsorbant. L'isotherme d'adsorption dépend de l'énergie de liaison, car les interactions adsorbant-adsorbat sont négligeables.
- Quatrième mécanisme : Adsorption coopérative sur une surface composée de sites élémentaires d'adsorption identiques capables de capter plusieurs molécules adsorbées.
- Cinquième mécanisme : Adsorption dissociative par liaison chimique, dissociation moléculaire et désorption.
- Sixième mécanisme : Adsorption en multicouches où chaque site d'adsorption est indépendant et identique, et où un nombre illimité de molécules peut être adsorbé.

b) Isotherme de Freundlich

Selon Freundlich, il existe différents types de sites d'adsorption avec des énergies différentes, mais avec la même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites diminue de manière exponentielle (Freundlich, 1907).

Cette isotherme peut être représentée à l'aide des modèles non linéaires Eq.(2) ou linéaires Eq.(3) ci-dessous (Freundlich, 1907 ; Qian et al., 2018) :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

où C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ; K_F : constante de l'isotherme de Freundlich (mg/g) ($L g^{-1}$)ⁿ liée à la capacité d'adsorption ; n : intensité d'adsorption ; et Q_e : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

c) Isotherme de Brunauer Emmett Teller (BET)

Ce modèle admet la formation de multicouches adsorbantes, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant, ainsi que l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées, et d'une seconde énergie qui retient les couches suivantes.

Le modèle prend également en compte le phénomène de saturation et implique la solubilité des solides dans le solvant, sous forme de concentration de saturation. La relation entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre peut être décrite en utilisant cette isotherme sous sa forme non linéaire Eq. (4) ou sa forme linéaire Eq. (5) (Brunauer et al., 1938 ; Foo et Hameed, 2010) :

$$Q_e = \frac{Q_e}{(C_s - C_e)(1 + (C_{BET} - 1)\frac{C_e}{C_s})} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{Q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{Q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)\frac{C_e}{C_s}}{Q_s C_{BET}} \quad (5)$$

où C_{BET} est l'isotherme d'adsorption BET liée à l'énergie de l'interaction de surface (L/mg) ; C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ; C_s : concentration de saturation de la monocouche de l'adsorbant (mg/L) ; Q_e : quantité d'adsorbant dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ; et Q_s : capacité théorique de saturation de l'isotherme (mg/g).

d) Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est plus général que le modèle de Langmuir, car il ne repose pas sur l'hypothèse d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant (Dubinin, 1947a). Dubinin-Radushkevich suppose que le remplissage du volume des micropores est basé sur le fait que la capacité d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption dépend du degré de remplissage des pores (Thiam et al., 2020). Cette isotherme possède une forme non linéaire et une forme linéaire, représentées respectivement par l'Éq. (6) et l'Éq. (7) (Dubinin, 1947b ; Ghaffari et al., 2017) :

$$Q_e = Q_{DR} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (6)$$

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_{DR}) - k_{DR} \varepsilon^2 \quad (7)$$

où K_{DR} : constante de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) ; Q_e : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ; et Q_{DR} : capacité théorique de saturation de l'isotherme (mg/g).

ε : Potentiel de Polanyi (J/mol).

$$\varepsilon = TL \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (8)$$

e) Isotherme de Redlich-Peterson

Le modèle d'isotherme de Redlich-Peterson peut être utilisé sur une large gamme de concentrations pour décrire l'équilibre d'adsorption et peut être appliqué en raison de sa flexibilité dans les systèmes homogènes ou hétérogènes (Ayawei et al., 2017). Cette isotherme peut être modélisée par une équation non linéaire, l'Éq. (9), et une équation linéaire, l'Éq. (10) (Foo et Hameed, 2010 ; Redlich et Peterson, 1959).

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R (C_e)^g} \quad (9)$$

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{C_s} - 1\right) = g \ln(C_e) - \ln(a_R) \quad (10)$$

où a_R : constante de l'isotherme de Redlich–Peterson (L.mg^{-1}) ; C_e : concentration à l'équilibre (mg L^{-1}) ; g : exposant de l'isotherme de Redlich–Peterson ; K_R : constante de l'isotherme de Redlich–Peterson (L g^{-1}) ; et Q_e : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}).

f) Isotherme de Sips

Ce modèle mathématique est valable si l'adsorption est localisée et qu'il n'y a pas d'interactions entre les adsorbats (Sips, 1948). Cette isotherme peut être modélisée par une équation non linéaire, l'Éq. (11), et une équation linéaire, l'Éq. (12) (Foo et Hameed, 2010 ; Sips, 1948).

$$Q_e = \frac{K_S (C_e)^{\beta_S}}{1 + a_S (C_e)^{\beta_S}} \quad (11)$$

$$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{Q_e}\right) + \ln(a_S) \quad (12)$$

où a_s : constante du modèle d'isotherme de Sips ($L\ mg^{-1}$) ; C_e : concentration à l'équilibre ($mg\ L^{-1}$) ; K_S : constante du modèle d'isotherme de Sips ($L\ g^{-1}$) ; Q_e : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre ($mg\ g^{-1}$) ; et β_s : exposant du modèle d'isotherme de Sips.

g) Isotherme de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin suggère qu'avec l'augmentation de la couverture de la surface de l'adsorbant, où l'adsorption est définie par une distribution uniforme des énergies de liaison, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement jusqu'à atteindre l'énergie de liaison maximale (Temkin, 1940). Cette isotherme peut être modélisée à l'aide de l'équation (13) (Foo et Hameed, 2010 ; Ghaffari et al., 2017) :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (13)$$

où A_T est la constante d'équilibre de liaison de l'isotherme de Temkin ($L\ g^{-1}$) ; b_T est la constante de l'isotherme de Temkin ; C_e est la concentration à l'équilibre ($mg\ L^{-1}$) ; Q_e est la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre ($mg\ g^{-1}$) ; R est la constante universelle des gaz ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) ; et T est la température (K).

L'avantage principal de l'isotherme de Temkin est qu'elle permet d'évaluer la chaleur d'adsorption : si la constante b_T est positive, le processus d'adsorption serait exothermique (Rossetto et al., 2020).

h) Isotherme de Toth

Le modèle de Toth est basé sur le modèle de Langmuir avec une erreur expérimentale réduite. Le modèle de Toth prend en compte les interactions latérales, l'hétérogénéité de la surface dans le système et d'autres écarts par rapport à l'idéalité. Cette isotherme peut être modélisée à l'aide d'une équation non linéaire Eq.(14) et d'une équation linéaire Eq.(15) (Foo et Hameed, 2010 ; Toth, 1971).

$$Q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{\frac{1}{t}}} \quad (14)$$

$$\ln \frac{Q_e}{K_T} = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad (15)$$

où a_T : constante de l'isotherme de Toth ($L \text{ mg}^{-1}$), C_e : concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), K_T : constante de l'isotherme de Toth (mg g^{-1}), Q_e : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}), t : constante de l'isotherme de Toth.

A1.2. Modèles cinétiques

L'adsorption est un phénomène complexe, qui suit généralement un chemin incluant une combinaison d'adsorption de surface et de diffusion dans les pores.

a) Modèle cinétique pseudo-premier ordre de Lagergren

La cinétique de Lagergren est la plus couramment utilisée pour le système d'adsorption liquide-solide, basée sur l'équation pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898). Selon Rodrigues et Silva (2016), le modèle pseudo-premier ordre décrit la cinétique d'adsorption d'une espèce dans une particule adsorbante par l'équation différentielle ordinaire de premier ordre suivante Eq. (16) (Rodrigues et Silva, 2016) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (16)$$

l'équation pseudo-premier ordre de Lagergren suivante sous sa forme linéaire s'écrit selon Eq. (17) (Çiftçi et Henden, 2015; Moussout et al., 2018) :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t \quad (17)$$

où Q_e : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}) ; Q_t : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant au temps t (mg.g^{-1}) ; K_1 : constante de vitesse de première ordre de Lagergren ; et t : temps de contact (min).

Pour tester cette isotherme, il est pratique de représenter $\ln(Q_e - Q_t)$ graphiquement en fonction du temps de contact t et de noter le coefficient de détermination R^2 .

b) Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'adsorption a lieu sur deux sites de surface dans la cinétique du pseudo-second ordre (certains auteurs l'appellent « modèle de Blanchard »), et peut donc être exprimée par l'équation différentielle du second ordre suivante Eq. (18) (Naderi et al., 2018 ; Rout et al., 2015) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (18)$$

La forme linéaire de cette équation et la suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (19)$$

où Q_e : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ; Q_t : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant au temps t (mg/g) ; K_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre ; et t : temps de contact (min).

Pour tester cette isotherme, il est utile de représenter graphiquement t/Q_t en fonction du temps de contact t et de noter le coefficient de détermination R^2 .

c) Modèle cinétique de Bangham

Le modèle cinétique de Bangham explore l'étape de diffusion lente dans les pores du processus d'adsorption (Malana et al., 2011). Le modèle peut être représenté par l'équation mathématique empirique Éq. (20) :

$$\log \left(\log \left(\frac{C_t}{C_i} \right) - Q_t m \right) = \log K_0 + Q_t \log t \quad (20)$$

où C_t : concentration de la solution à la sortie du lit fixe au temps t ; C_i : concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1}) ; Q_t : quantité d'adsorbat dans l'adsorbant au temps t (mg g^{-1}), m : masse de l'adsorbant dans 1 L d'adsorbat (g L^{-1}) ; K_0 : constante de vitesse du modèle de Bangham ; et t : temps de contact (min).

Pour tester cette isotherme, il est pratique de tracer graphiquement : $\log \left(\log \left(\frac{C_t}{C_i} \right) - Q_t m \right)$ en fonction de $\log(t)$ et de noter le coefficient de détermination R^2 .

d) Modèle cinétique d'Elovich

L'équation d'Elovich a été largement utilisée pour décrire non seulement la cinétique d'adsorption des gaz sur les solides, mais aussi l'adsorption des polluants à partir de solutions aqueuses ces dernières années (Ho, 2006). Ce modèle correspond à l'équation suivante Eq.(21) (Chien et Clayton, 1980) :

$$Q_t = \beta \ln \alpha \beta - \ln t \quad (21)$$

où Q_t : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à un temps t (mg g^{-1}) ; b : le nombre de sites disponibles pour l'adsorption ; a : la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{min}$) ; et t : le temps de contact

(min). Pour tester cette isotherme, il est pratique de tracer Q_t en fonction de $\ln(t)$ et de noter le coefficient de détermination R^2 .

e) Modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire

Généralement, il y a quatre étapes dans le processus d'adsorption par des solides poreux :

- 1°/ Transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2°/ Transfert du soluté de la couche limite vers la surface de l'adsorbant.
- 3°/ Transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micropores et macropores.
- 4°/ Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs sur la surface : adsorption, complexation, et précipitation.

Plusieurs études se référant à cette approche cinétique de la diffusion intraparticulaire sont généralement basées sur les travaux de Weber et Morris (1963) sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur le charbon actif. Elles montrent que la concentration de l'adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact $t^{1/2}$, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse selon l'équation suivante Eq.(22) (Weber et Morris, 1963) :

$$Q_t = K_{ID}\sqrt{t} + I \quad (22)$$

Où :

- Q_t : la quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à un temps t (mg/g).
- K_{ID} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.
- t : temps de contact (min).
- I : l'ordonnée à l'origine du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.

Pour tester cette isotherme, il est approprié de représenter graphiquement Q_t en fonction de la racine carrée du temps de contact et de noter le coefficient de détermination R^2 .

Annexe 2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

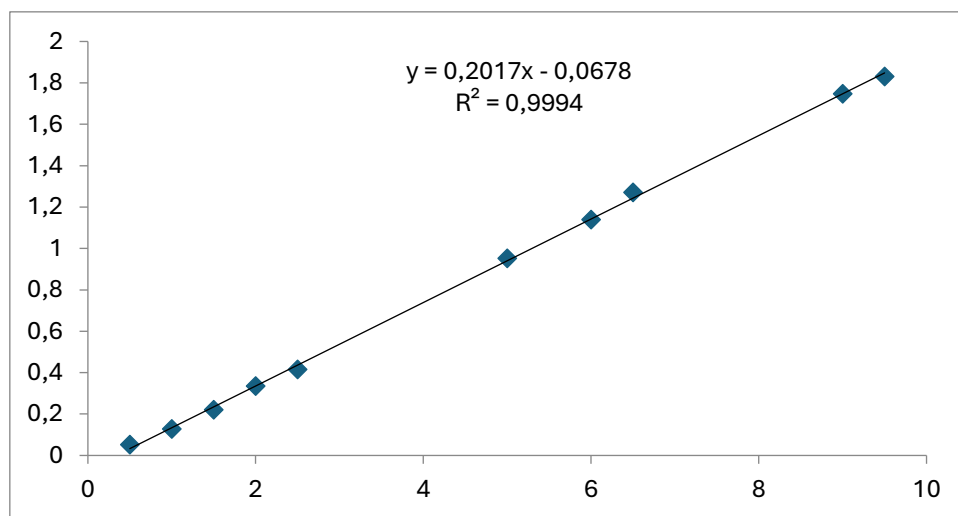


Figure A2. 1 : Courbe d'étalonnage du BM : $A = 0,2017 * C - 0,0678$, et $R^2 = 0,9994$