



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAÏD - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à la:

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**M<sup>me</sup> Zoubida SMAHI Née SENOUCI-BEREKSI**

Sur le thème

---

## **Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques**

---

Soutenue publiquement le 12 février 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. TABTI Boufeldja	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M. BENAÏSSA Houcine	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> BENTAHAR Fatiha	Professeur	Université de Bab Ezzouar-Alger	Examinatrice
M. HAMD AOUI Oualid	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
M <sup>me</sup> NEGADI Latifa	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
M. LARABI Lahcène	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*







*La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse et ne coupe jamais.*

*Victor Hugo*

*Le plus grand ennemi de la connaissance n'est pas l'ignorance, mais l'illusion de la connaissance...*

*Stephen Hawking*



## *Remerciements*

*Cette thèse tardive s'ajoute à des travaux en chimie de coordination, hélas jamais finalisés. S'ils ne m'ont pas permis un avancement de carrière, ils m'ont en revanche enrichie. Je mesure toute la chance que j'ai, d'avoir gardé l'endurance à la paillasse et au bureau, malgré les années...Rien de cela n'aurait été possible sans Amine et Inès.*

*C'est sous la direction du Professeur Houcine Benaïssa que cette thèse a été réalisée. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et de son expérience, ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet. Je lui exprime toute ma gratitude pour ses conseils éclairés, son encadrement, sa gentillesse et sa disponibilité en dépit de ses nombreuses contraintes. Me pardonnera-t-il toutes les écorchures au ramassage des chardons?*

*La majeure partie des caractérisations physico-chimiques a été effectuée à l'Université de Rennes 1. Je suis reconnaissante aux Professeurs Abdeltif Amrane, Anthony Szymczyk, Murielle Rabiller-Baudry et Odile Merdrignac-Connanec, de m'avoir non seulement accueillie, mais aussi consacré de leurs temps et budgets : ce sujet de recherche n'est pas dans leurs axes.*

*La plante dont les tiges constituent le pivot de ces travaux, a été identifiée par le Professeur Mohammed Bouazza ; je lui en sais beaucoup de gré et le remercie pour m'avoir éclairée sur de nombreux aspects de ce végétal.*

*Le Professeur Boufeldja Tabti me fait l'honneur de présider le Jury de thèse, une faveur qu'il rajoute à une riche panoplie : je lui serai toujours redevable de m'avoir aidée, en tant que Doyen de la Faculté des sciences, à disposer de nombreux équipements indispensables.*

*Je remercie particulièrement le Professeur Latifa Négadi de faire partie du Jury et de me consentir de son précieux temps : elle sait toute l'admiration que j'ai pour une Dame de sa trempe. Je la remercie vivement pour les contacts facilités avec le Centre de micro-analyses de Lyon.*

*Mes vifs remerciements s'adressent au Professeur Fatima Bentahar, pour l'honneur qu'elle me fait d'examiner le présent travail. En dépit de l'éloignement et de toutes ses activités, elle n'a pas décliné l'invitation.*

*Je suis ravie de compter le Professeur Oualid Hamdaoui, parmi les membres du Jury : l'occasion m'est enfin donnée, de mettre un visage sur l'auteur d'articles pertinents.*

*Le Professeur Lahcène Larabi a accepté de juger ce travail ; je le remercie vivement pour l'honneur qu'il me fait : son expertise est toujours enrichissante.*

*Mes remerciements s'adressent également au Professeur Zoheir Arrar : en tant que Chef de Département de chimie, il ne m'a jamais refusé le prêt de petit matériel des laboratoires de graduation, en période de vacances.*

*Le Professeur Malika Mokhtari m'a facilité l'accès au fond documentaire du SNDL et m'a toujours épaulée, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je suis également bien redevable au Professeur Yahia Harek, d'avoir mis à ma disposition des moyens techniques de son laboratoire. Sans ses spectrophotomètres visibles, j'aurais peut être abandonné ce travail ; en tout cas il m'aurait été impossible d'avancer.*

*Le Professeur Abdelkrim Atmani n'a pas été avare en références sur les matières cellulosiques, je le remercie vivement.*

*Mes remerciements s'adressent également aux Professeurs Amine Didi et Omar Abderrahim, pour de nombreux "dépannages".*

*Mesdames Assia Meziane, Haféda Chemmouri, Sanaa Naït Achour, Saâdia Ghellai, messieurs Tarik Attar, Tewfik Ali Dahmane, Boulanouar Messaoudi : l'ensemble de mes collègues ont été formidables et leurs encouragements m'ont portée ; les mots restent toujours en deçà du ressenti....*

*Je serais ingrate de ne pas remercier madame Zahra Bouklíkha, agent d'entretien des laboratoires de recherche : toute dévouée, elle a toujours œuvré à rendre moins hostiles les conditions de vie dans ces lieux. Ses petits doigts ont été fort efficaces, dans le découpage des tiges de chardons si coriaces!*

*En entamant ce travail, je n'imaginai pas le temps qui s'écoulerait et que sans pitié soient ravis à mon affection, mon grand-père, mes beaux-parents et plus cruellement encore Nadia : je dédie cette thèse à leurs mémoires.*



*À la mémoire de Amina Salah-  
Belkhodja, à celles de Latéfa Ould  
Kaddour et Aïcha Yacouta-Nour.*



## ***AVANT-PROPOS***

Dans cette version finale de la thèse, il a été tenté d'inclure un maximum de corrections et suggestions faites lors de la soutenance par les différents membres du Jury. L'auteure espère avoir répondu à ces requêtes et tient à exprimer ses sincères remerciements à l'ensemble des membres du Jury, pour leurs lectures attentives du document initial.

Cette version finale a certainement bénéficié des mises au point, fort judicieuses, faites par le Professeur Oualid Hamdaoui, notamment par rapport aux citations concernant le modèle cinétique de pseudo-second ordre, de même que par rapport à certains aspects de terminologie. Ces mises au point ont aussi porté sur l'isotherme de type Lmx : le nouveau texte s'en trouve enrichi. Cet enrichissement se trouve être encore plus avéré à la suite des discussions poursuivies au-delà de la soutenance et qui ont permis de cataloguer les isothermes relatives aux sorbants chimiquement traités, comme isothermes de type Hmx.



# ***SOMMAIRE***

	Pages
<b><i><u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u></i></b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	4
<b><i>LISTE DES ABRÉVIATIONS</i></b> .....	5
<b><i>SYMBOLES ET UNITÉS DE QUELQUES GRANDEURS</i></b> .....	6

## ***CHAPITRE I***

### ***PRÉLIMINAIRES***

<b>A) Colorants : usages généraux – aspects économiques et environnementaux</b> .....	8
<b>1. Couleur et colorant</b> .....	8
<b>2. Familles chimiques de colorants</b> .....	10
<b>3. Classes dédiées à l’usage des colorants</b> .....	12
<b>4. Colorants et industries textiles</b> .....	23
<b>4.1. Importance économique et impact environnemental des industries textiles</b> .....	23
<b>4.2. Colorants textiles : aspects économiques, toxicité et pollution chimique</b> .....	25
<b>5. Le bleu de méthylène, colorant modèle dans cette étude</b> .....	27
<b>B) Rejets liquides – épuration et sorbants déchets</b> .....	29
<b>1. Techniques d’épuration des effluents liquides</b> .....	29
<b>1.1. Traitements biologiques</b> .....	30
<b>1.1.1. Boues activées</b> .....	30
<b>1.1.2. Moisissures ligninolytiques</b> .....	30
<b>1.2. Traitements chimiques</b> .....	30
<b>1.2.1. Coagulation chimique</b> .....	30
<b>1.2.2. Oxydation électrochimique</b> .....	31
<b>1.2.3. Oxydation avancée</b> .....	31
<b>1.3. Traitements physiques</b> .....	31
<b>1.3.1. Procédés membranaires</b> .....	31
<b>1.3.2. Adsorption et sorption</b> .....	31
<b>2. Adsorbants commerciaux appliqués aux effluents textiles colorés</b> .....	32
<b>3. Sorbants low-cost</b> .....	33
<b>3.1. Sorbants low-cost d’origine industrielle ou urbaine</b> .....	33
<b>3.2. Sorbants low-cost lignocellulosiques</b> .....	34

4. Rétrospective d'études de sorption de colorants	
sur des matériaux lignocellulosiques .....	34
5. Facteurs influençant la sorption de colorants	
sur des sorbants lignocellulosiques .....	36
5.1. Quantité et caractéristiques de la surface sorbante .....	36
5.2. Propriétés du sorbat .....	37
5.3. Propriétés de la solution .....	37
5.3.1. Force ionique .....	38
5.3.2. Vitesse d'agitation .....	38
5.3.3. pH de la solution .....	38
5.3.4. Température .....	38
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>40</b>

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1. Le sorbant utilisé .....	47
1.1. Présentation et préparation .....	47
1.2. Lavage du sorbant à l'eau distillée .....	48
1.3. Plage de granulométrie adoptée .....	49
2. Le colorant utilisé .....	49
3. Caractérisations et méthodes physico-chimiques employées .....	49
3.1. Contrôle de la taille des particules de sorbant .....	49
3.2. Analyses élémentaires du sorbant .....	50
3.3. Spectroscopie infrarouge .....	50
3.4. Microscopie électronique à balayage : MEB .....	50
3.5. Microanalyse électronique couplée au MEB : MEB/EDS .....	51
3.6. Potentiel d'écoulement et potentiel zêta : point isoélectrique .....	51
3.7. Point de charge nulle .....	53
3.8. Surface spécifique : méthode BET .....	53
3.9. Spectroscopie visible .....	55
4. Équilibres et cinétiques de sorption : protocoles expérimentaux .....	55
4.1. Cinétiques de sorption .....	56
4.2. Isothermes de sorption .....	57
5. Préparation des sorbants modifiés .....	58
5.1. Réactifs employés .....	58
5.2. Mode opératoire global .....	58
6. Expériences de désorption .....	59
6.1. Éluants testés .....	60
6.2. Protocole des cinétiques de désorption .....	60

## CHAPITRE III

### CHARDONS LAVÉS À L'EAU DISTILLÉE :

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Caractérisations du sorbant SML .....	61
1.1. Analyse élémentaire .....	61
1.2. Tailles des particules et répartition .....	61
1.3. Point isoélectrique : pie .....	62
1.4. Point de charge nulle : pcn .....	62
1.5. Surface BET.....	64
1.6. MEB et MEB/EDS .....	64
1.7. ATR-FTIR .....	69
2. Caractérisations du sorbant chargé SML-BM .....	73
2.1. Contrôle de masse du sorbant après sorption .....	73
2.2. MEB et MEB/EDS .....	73
2.3. ATR-FTIR .....	75
2.3.1. Spectre ATR-FTIR de BM .....	75
2.3.2. Spectre ATR-FTIR de SML-BM .....	76
3. Cinétique de sorption .....	78
3.1. Effet de la vitesse d'agitation.....	78
3.2. Influence de la dose de sorbant.....	79
3.3. Temps d'équilibre et effet de concentration initiale .....	82
3.3.1. Allures des courbes $q_t = f(t)$ .....	82
3.3.2. Variations de pH et cinétique de sorption .....	86
3.4. Influence de la taille des particules du sorbant .....	86
3.5. Influence de la force ionique du milieu .....	90
3.6. Effet du pH initial .....	93
3.7. Influence de la température .....	97
4. Performances de SML Comparées à d'autres sorbants lignocellulosiques en solution diluée de BM .....	98
5. Isothermes de sorption .....	101
6. Performances maximales de sorption de SML et d'autres sorbants lignocellulosiques .....	103
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>107</b>

## CHAPITRE IV

### MODÉLISATIONS DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### ET CONCEPTION D'UN SYSTÈME BATCH

<b>A) Modélisations des cinétiques de sorption</b> .....	114
1. Introduction .....	114
2. Modèles de diffusion : étapes déterminantes de sorption .....	115
2.1. Modèle de résistance au transfert externe du sorbat .....	116
2.2. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	117
2.3. Résultats des modélisations de diffusion appliquées à la sorption de BM par SML .....	118
2.3.1. Effet de la vitesse d'agitation .....	118
2.3.2. Effet de la dose de SML .....	119
2.3.3. Effet de la concentration initiale de BM .....	122
2.3.4. Effet de la taille des particules du sorbant .....	123
2.3.5. Effet de la force ionique .....	127
2.3.6. Effet du pH initial .....	129
2.3.7. Effet de la température .....	131
2.4. Conclusion .....	132
3. Modèles cinétiques et régressions .....	132
3.1. Modèles cinétiques utilisés .....	132
3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	132
3.1.2. Modèle du pseudo-second ordre .....	133
3.1.3. Modèle d'Elovich .....	134
3.1.4. Modèle d'Avrami .....	134
3.1.5. Modèle de Tobin .....	135
3.2. Régressions – outils .....	135
3.3. Régression linéaire .....	136
3.3.1. Démarche générale .....	136
3.3.2. Critères d'appréciation des résultats – exemple .....	138
3.3.3. Résultats RL : Modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordres .....	138
3.4. Régression non linéaire .....	140
3.4.1. Démarche générale .....	140

3.4.2.	Critères d'appréciation des résultats .....	141
3.4.3.	Prévision du temps d'équilibre .....	142
3.4.4.	Résultats RNL des cinq modèles cinétiques .....	143
3.4.4.1.	Effet de la concentration initiale .....	144
3.4.4.2.	Effet de la vitesse d'agitation .....	152
3.4.4.3.	Effet de la dose de sorbant .....	152
3.4.4.4.	Effet de la taille des particules de SML .....	156
3.4.4.5.	Effet de la force ionique .....	156
3.4.4.6.	Effets du pH initial et de la température .....	156
3.5.	Conclusion .....	163
<b>B)</b>	<b>Modélisations des isothermes de sorption .....</b>	<b>164</b>
1.	Introduction .....	164
2.	Généralités sur les modèles d'isotherme utilisés et régressions .....	164
2.1.	Modèle de Langmuir .....	164
2.2.	Modèle de Freundlich .....	165
2.3.	Modèle de Temkin .....	165
2.4.	Modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich .....	166
2.5.	Modèle de Redlich-Peterson .....	166
2.6.	Modèle de Toth .....	166
2.7.	Proposition d'une équation pour l'isotherme avec branche finale décroissante .....	167
3.	Résultats et discussion .....	167
3.1.	Isotherme à 25 °C et à pH naturel .....	167
3.1.1.	Isotherme à 25 °C et à pH naturel, limitée à la fin du plateau .....	167
3.1.2.	Isotherme globale à 25 °C et à pH naturel .....	169
3.2.	Isotherme à 25 °C et à pH initial = 7 .....	170
3.3.	Caractère favorable de la sorption .....	171
3.4.	Conclusion .....	171
<b>C)</b>	<b>Exploitation des isothermes .....</b>	<b>172</b>
1.	Calcul de surface spécifique du sorbant .....	172
2.	Conception de système de sorption en batch .....	172
<b>D)</b>	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>176</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>177</b>

## CHAPITRE V

### RÉGÉNÉRATION DU SORBANT SML ET

#### PERSPECTIVES DE "FIN DE VIE"

1. Introduction .....	183
2. Optimisations sur l'éluant .....	184
2.1. Cinétique de désorption dans l'eau distillée .....	184
2.2. Cinétique de désorption dans des solutions acides 0,1 N .....	184
2.3. Cinétiques de désorption dans les acides HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations .....	184
2.4. Désorption en milieu NaOH .....	186
2.5. Discussion des résultats .....	186
3. Effet de la dose du sorbant chargé .....	187
4. Désorption dans HCl 10 <sup>-2</sup> N en opérations répétitives .....	188
4.1. Principe et méthode .....	188
4.2. Résultats et discussion .....	189
5. Réutilisations des charbons désorbés .....	190
6. Perspectives finales pour le sorbant chargé .....	192
Références bibliographiques .....	193

## CHAPITRE VI

### CHARDONS TRAITÉS

A) Résultats expérimentaux .....	195
1. Introduction .....	195
2. Traitements aux acides .....	197
3. Traitements à la soude .....	197
4. Sélection des meilleurs sorbants traités .....	197
4.1. Cinétiques de sorption sur les solides traités aux acides .....	198
4.2. Cinétiques de sorption sur les solides traités à la soude .....	199
5. Effet de la concentration initiale de BM sur la cinétique de sorption par SMLOH1 .....	202
6. Isothermes de sorption de BM sur SMLOH1 et SMLOH2 .....	203
7. Caractérisations des sorbants traités.....	206
7.1. Observations au MEB des matériaux traités et commentaires .....	206

7.2. Spectroscopie ATR-FTIR .....	209
7.2.1. Spectre IR de SMLOH1 .....	209
7.2.2. Spectre IR de SMLOH1-BM .....	210
7.2.3. Conclusion .....	211
7.3. Surface spécifique .....	211
7.4. Analyses centésimales .....	212
7.5. Potentiel zêta .....	212
7.6. Conclusion générale .....	212
<b>B) Modélisations .....</b>	<b>213</b>
1. Modélisations des cinétiques de sorption .....	213
1.1. Modèles de diffusion et étapes déterminantes de sorption .....	213
1.2. Modèles cinétiques de sorption .....	216
1.2.1. Résultats des modélisations .....	216
1.2.2. Conclusion .....	221
2. Modélisation des isothermes de sorption .....	221
2.1. Modélisation des isothermes sans branches de déclin de sorption .....	222
2.2. Modélisation dans des domaines étendus des concentrations à l'équilibre .....	223
2.3. Conclusion .....	226
<b>C) Conclusion générale .....</b>	<b>227</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>228</b>
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u> .....</b>	<b>230</b>

---



---

**ANNEXES**

---



---

**PUBLICATIONS FAISANT ÉTAT DES TRAVAUX**



*INTRODUCTION*

*GÉNÉRALE*



## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les besoins en eau engendrés par l'activité humaine, sont considérables et en augmentation constante. Ces besoins conjugués à des changements climatiques néfastes, font que la rareté de « l'or bleu » est une réalité planétaire, et par suite le recyclage s'impose. Le recyclage de l'eau s'impose non seulement pour remédier à sa rareté, mais aussi pour préserver l'environnement : agriculture et industries engendrent des pollutions de l'atmosphère, des étendues superficielles d'eau, des sols et des nappes phréatiques. Les quantités de polluants déversés dans la nature sont toujours croissantes et de plus, la biodégradabilité de plusieurs de ces polluants est sinon inexistante, du moins extrêmement lente.

Les industries textiles sont incriminées à plus d'un titre : elles sont responsables d'une grande consommation d'eau aussi bien en amont pour disposer des fibres naturelles (en raison de l'agriculture et de l'élevage intensifs), qu'au niveau des entreprises textiles (pour apprêter les fibres et les teindre, de même que pour les opérations de finissage). La consommation moyenne d'eau varie de 70 à 100 litres par kilogramme de coton, pour la seule étape de teinture (Allègre et al., 2006).

Par ailleurs, les industries textiles rejettent des eaux usées chargées de produits chimiques divers, avec des risques variables pour l'environnement. Parmi les polluants notoires, présents dans les effluents liquides des industries textiles, les colorants ont retenu notre attention : certains de ces colorants sont extrêmement stables et peuvent demeurer inchangés dans l'environnement bien longtemps. À titre d'exemple la période de demi-vie est autour de quarante-six ans pour le colorant hydrolysé, « Reactive Blue 19 » ou RB19 (Hao et al., 2000).

Ainsi, le travail qui fait l'objet de cette thèse s'inscrit dans un souci de remédiation aux rejets liquides industriels, pollués par les colorants. Notre choix de ce type de polluants a été en toute honnêteté, dicté en premier lieu, par les techniques d'analyse susceptibles d'être acquises par notre laboratoire aux moyens financiers limités : l'acquisition d'un spectrophotomètre visible est certainement plus accessible que celle d'un appareil d'absorption atomique, nécessaire pour suivre une pollution métallique plus sournoise (moins dérangeante sur le plan visuel). Ce choix tactique sera étoffé scientifiquement dans le premier chapitre.

Ce projet expérimental exploite le phénomène de sorption, pour proposer une contribution à l'élimination sinon totale du moins partielle d'un colorant dissous ; avec un rapport efficacité/prix attractif. Le bleu de méthylène est pris comme colorant basique modèle. L'originalité de ce travail expérimental réside dans :

- L'utilisation d'un nouveau matériau sorbant low-cost, à partir de tiges mortes de chardons, une plante envahissante très répandue dans le Circum-Méditerranéen et donc en Algérie.
- Ce nouveau matériau low-cost, valoriserait la plante indésirable en question.
- Ce sorbant se distingue des matériaux décrits dans la littérature, par sa disponibilité naturelle, sous une forme ne nécessitant presque pas de lavage : s'il doit s'appliquer à épurer de l'eau, il n'en gaspillera pas pour sa propre mise en pratique. Cette propriété (dont l'absence est souvent passée sous silence) n'est pas courante avec les habituels déchets agricoles et forestiers plus ou moins riches en tannins et autres substances colorées nécessitant des rinçages répétitifs (sans disparaître toujours).
- Ce matériau fibreux est doté d'une robustesse remarquable : il est particulièrement résistant à tout le domaine de pH.
- Sa régénération a été optimisée et une méthode judicieuse a été mise au point en vue de gains de temps et d'éluant pendant la régénération. Aucune altération des performances de sorption n'a été constatée après plusieurs cycles de sorption-désorption.
- Un traitement chimique "soft", a été mis au point pour booster les performances de sorption de ce matériau, sans altérer ses propriétés mécaniques.

Si le projet est expérimental, il n'en contient pas moins un volet de calculs théoriques pour modéliser les résultats de cinétiques et d'isothermes de sorption. Une approche critique aigüe permet à cette thèse de contribuer avec les apports suivants :

- Les modélisations ont utilisé la régression non linéaire, c'est-à-dire sans impact sur les équations mathématiques ((Kinniburgh, 1986), (Ho, 2006)) puis la régression linéaire.
- La régression non linéaire qui n'impacte pas les équations mathématiques des modèles, a été menée pour la première fois à notre connaissance, sur les cinétiques de sorption en vue de retrouver théoriquement le temps minimal nécessaire à l'équilibre.
- L'utilisation du modèle cinétique d'Elovich (Low, 1960), avec le souci de vérification de son hypothèse de base en fin de calcul, a eu lieu pour la première fois aussi, à notre connaissance. Les calculs sans cette hypothèse ne peuvent se faire qu'en régression non linéaire et les résultats ainsi obtenus, habilitent largement ce modèle.
- Une équation mathématique a été proposée pour modéliser l'isotherme de sorption qui présente une branche finale décroissante. Cette contribution utilise une modification dans l'équation mathématique du modèle de Toth (Toth, 1981).

Les travaux décrits dans cette thèse font l'objet de six chapitres, auxquels s'ajoutent, la présente introduction et une conclusion générale:

- **Le premier chapitre** est un ensemble de généralités ; nous y défendons scientifiquement notre choix initial du colorant bleu de méthylène, comme type de pollution. Ce chapitre passe en revue les différents types chimiques de colorants ainsi que les classes dédiées à leurs utilisations. La problématique industries textiles-colorants, est ensuite exposée avec les impacts économiques et retombées environnementales. La dernière partie de ce chapitre est un rapport de l'état de l'art dans le traitement général des eaux usées et des différents sorbants lignocellulosiques étudiés dans le traitement des eaux colorées.

- **Le deuxième chapitre** décrit les chardons adoptés dans ce travail de thèse comme matériau sorbant original. Ce chapitre est également consacré au travail expérimental réalisé, ainsi qu'aux méthodes physico-chimiques de caractérisation.

- **Le troisième chapitre** est consacré aux résultats obtenus et leur discussion, sur les chardons sans modification chimique. Ces résultats sont discutés et comparés à ceux de la littérature.

- **Le quatrième chapitre** dédié à la modélisation des résultats expérimentaux obtenus avec les tiges de chardons sans traitement chimique, expose les outils de modélisations de même que des mises au point dans l'utilisation de ces outils.

- **Le cinquième chapitre** traite de la désorption du bleu de méthylène fixé par les tiges de chardons. La régénération y est examinée de façon innovante, pour optimiser les quantités d'éluant et les temps d'opérations. Différentes possibilités de "fin de vie" du sorbant sont envisagées.

- **Le sixième chapitre** concerne les résultats obtenus sur les chardons ayant subi des tentatives de modification chimique. Ces résultats sont modélisés et discutés comparativement à ceux obtenus sur le matériau de base.

---

*Les références bibliographiques sont listées, par ordre alphabétique, à la fin de chaque chapitre. Cependant l'unique référence bibliographique du chapitre II est spécifiée en bas de la page 48, où elle est citée.*

*Pour des raisons d'allégement, certaines grandeurs expérimentales et/ou calculées peuvent figurer sans unités sur les tableaux : une liste de grandeurs avec symboles et unités, précède le chapitre I ; cette liste fait suite à celle relative aux abréviations utilisées tout au long de cette thèse.*

### Références bibliographiques

- Allègre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science* **269**, 15–34.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **30**, 449–505.
- Ho Y.S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research* **40**, 119 – 125.
- Kinniburgh, D.G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology* **20(9)**, 895–904.
- Low, M.J.D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews* **60**, 267-312.
- Toth, J. (1981). A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **79**, 85–95.

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATR-FTIR	(Spectroscopie) <b>I</b> nfra- <b>R</b> ouge à <b>T</b> ransformée de <b>F</b> ourrier en <b>R</b> éflexion <b>T</b> otale <b>A</b> tténuée
BET	(Théorie de) <b>B</b> runauer <b>E</b> mmett et <b>T</b> eller
BM	<b>B</b> leu de <b>M</b> éthylène
EDS	<b>S</b> pectroscopie de <b>D</b> iffusion d' <b>E</b> lectrons
EMV	<b>E</b> cart <b>M</b> aximum entre les <b>V</b> aleurs calculée et expérimentale de $q_t$ (pour les cinétiques) et de $q_e$ (pour les équilibres)
IR	<b>I</b> nfra- <b>R</b> ouge
MEB	<b>M</b> icroscopie <b>E</b> lectronique à <b>B</b> alayage
MIR	<b>M</b> oyen <b>I</b> R
MEB-EDS	Couplage <b>MEB</b> et <b>EDS</b>
pcn	<b>p</b> oint de <b>c</b> harge <b>n</b> ulle
pie	<b>p</b> oint <b>i</b> so <b>e</b> lectrique
RL	<b>R</b> égression <b>L</b> inéaire
RNL	<b>R</b> égression <b>N</b> on <b>L</b> inéaire
rpm	<b>r</b> otation <b>p</b> ar <b>m</b> inute
SML	Sorbant issu des tiges de <i>Scolymus Maculatus L.</i> , lavées à l'eau distillée (4 h)
SML-BM	Sorbant <b>SML</b> chargé de <b>BM</b>
SMLOH1	Sorbant issu des tiges de <i>Scolymus Maculatus L.</i> , traitées à la soude déci-normale (4 h) puis rincé 6 fois à l'eau distillée
SMLOH1-BM	Sorbant <b>SMLOH1</b> chargé de <b>BM</b>
SMLOH2	Sorbant issu des tiges de <i>Scolymus Maculatus L.</i> , traitées à la soude déci-normale (4 h) puis rincé 17 fois à l'eau distillée
SMLOH2-BM	Sorbant <b>SMLOH2</b> chargé de <b>BM</b>

## SYMBOLES ET UNITÉS DE QUELQUES GRANDEURS.

$A_p$	$mg \cdot g^{-1} \cdot (mg \cdot L^{-1})^{(n_p-1)/n_p}$	Constante de l'équation proposée pour l'ajustement de l'isotherme de sorption
$A_{RP}$	$g^{-1} \cdot L$	Constante de l'isotherme de sorption de Redlich-Peterson
$A_{Tm}$	$mg^{-1} \cdot L$	Constante de l'isotherme de sorption de Temkin
$B_p$	$mg^{n_p} \cdot L^{-n_p}$	Constante de l'isotherme de sorption du modèle proposé
$B_{Th}$	$mg^{n_{Th}} \cdot L^{-n_{Th}}$	Constante de l'isotherme de sorption de Toth
$B_{Tm}$	$mg \cdot g^{-1}$	Constante de l'isotherme de sorption de Temkin ( $B_{Tm} = RT/b_{Tm}$ )
$b_{Tm}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot mg^{-1} \cdot g$	Constante de l'isotherme de sorption de Temkin
$C_e$	$mg \cdot L^{-1}$	Concentration à l'équilibre du colorant en solution
$C_{NaCl}$	$g \cdot L^{-1}$	Concentration en NaCl de la solution du colorant
$C_o$	$mg \cdot L^{-1}$	Concentration initiale du colorant en solution
$C_t$	$mg \cdot L^{-1}$	Concentration du colorant en solution, à l'instant t
$d_p$	mm	Dimension de particule de sorbant
$k_A$	$h^{-1}$	Constante de vitesse du modèle d'Avrami
$K_F$	$mg \cdot g^{-1} \cdot mg^{-n_F} \cdot L^{n_F}$	Constante de l'isotherme de sorption de Freundlich
$k_f$	$h^{-1}$	Constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre
$k_{id}$	$mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2}$	Constante de vitesse de diffusion interne
$K_L$	$mg^{-1} \cdot L$	Constante de l'isotherme de sorption de Langmuir
$K_{RP}$	$mg^{-n_{RP}} \cdot L^{n_{RP}}$	Constante de l'isotherme de sorption de Redlich-Peterson
$k_s$	$mg^{-1} \cdot g \cdot h^{-1}$	Constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre
$K_S$	$mg^{-n_S} \cdot L^{n_S}$	Constante de l'isotherme de sorption de Sips
$k_T$	$h^{-n_T}$	Constante de vitesse du modèle de Tobin
$N_{agit}$	rotation par mn	Vitesse de l'agitation magnétique
$n_A$	Sans dimension.	Exposant du modèle d'Avrami
$N_{éluant}$	N	Normalité acido-basique de l'éluant
$n_F$	"	Exposant du modèle de Freundlich
$n_p$	"	Exposant de l'équation proposée pour l'ajustement de l'isotherme de sorption
$n_{RP}$	"	Exposant du modèle de Redlich-Peterson
$n_T$	"	Exposant du modèle de Tobin
$n_{Th}$	"	Exposant du modèle de Toth
$q_{e cal}$	$mg \cdot g^{-1}$	Quantité calculée de colorant fixé à l'équilibre, par unité de masse du sorbant
$q_{e exp}$	$mg \cdot g^{-1}$	Quantité expérimentale de colorant fixé à l'équilibre, par unité de masse du sorbant
$q_{max}$	$mg \cdot g^{-1}$	Quantité maximale calculée de colorant fixé à l'équilibre, par unité de masse du sorbant
$q_{max exp}$	$mg \cdot g^{-1}$	Quantité maximale expérimentale de colorant fixé à l'équilibre, par unité de masse du sorbant

$q_t$	$mg \cdot g^{-1}$	Quantité de colorant fixé à t, par unité de masse du sorbant
$R^2$	Sans dimension.	Coefficient de détermination
T	$^{\circ}C$	Température
t	h	Temps écoulé depuis la mise en contact du sorbant avec la solution de BM
$t_{eq \text{ exp}}$	h	Temps expérimental nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption
$t_{eq \text{ cal}}$	h	Temps calculé, nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption
V	L	Volume de la solution de BM
$V_{\text{éluant}}$	L	Volume de l'éluant

### Lettres grecques

$\alpha$	$mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Constante de vitesse initiale du modèle d'Elovich
$\beta$	$mg^{-1} \cdot g$	Constante du modèle d'Elovich
$\omega$	g/L	Dose de sorbant

# **CHAPITRE I**

## **PRÉLIMINAIRES**

Ce chapitre a pour objectif d'apporter les prérequis scientifiques permettant d'aborder la problématique posée par le sujet de thèse.

- La première partie, présente :
  - Des rappels sur les colorants et leurs applications en général, et aux textiles en particulier ; ces rappels sont essentiellement puisés dans la référence bibliographique : Hunger, (2003). Par ailleurs, des aspects économiques et environnementaux liés aux colorants et aux industries textiles sont évoqués.
  - Le choix du bleu de méthylène dans cette étude, comme colorant modèle.
- Une seconde partie expose :
  - Les techniques d'épuration des eaux usées des industries textiles.
  - Une étude bibliographique des sorbants déchets en général, et des déchets lignocellulosiques en particulier. Les paramètres qui influencent la sorption (temps de contact, concentration initiale, dimensions des particules, pH...) sont passés en revue.

### **A) Colorants : usages généraux – aspects économiques et environnementaux**

#### **1. Couleur et colorant**

La couleur a toujours fasciné : l'homme des cavernes, avec ses fantastiques gravures rupestres, nous démontre son attrait pour la couleur et son intelligence pour la manier.

Les colorants d'origine naturelle sont nombreux, certains comme l'indigo, le safran, le carotène ou la chlorophylle peuvent être obtenus à partir de végétaux ; tandis que la pourpre des phéniciens était extraite des murex.

Si le Bleu de Prusse a pour origine première un mélange d'alchimiste, il a néanmoins intrigué de nombreux chimistes (Priestley, Scheele, Berzelius...) et sa stœchiométrie n'a été définitivement établie qu'en 1977 par Buser et al. (1977).

En plus de cette distinction entre origine naturelle (végétale, animale ou minérale) ou synthétique, les colorants peuvent être classés en teintures et pigments

selon leur utilisation en solution ou en addition à un liant. Dans ce dernier cas ils colorent en surface seulement.

Les colorants sont également des substances colorées, c'est-à-dire qui absorbent une partie de la lumière et restituent ce qui en reste ; la lumière visible étant constituée de radiations électromagnétiques dont les longueurs d'onde varient entre 400 et 800 nm. Cette plage de longueurs d'onde se divise en six parties correspondant aux six couleurs fondamentales ; chacune étant l'addition de deux autres d'une part, et est la couleur complémentaire d'une troisième couleur, d'autre part. Ainsi, un corps de couleur bleu absorbe en réalité de la lumière jaune.

Par ailleurs, toute substance colorée n'est pas un colorant : en effet en plus de sa coloration, un colorant doit être capable de se fixer à un substrat. Les deux propriétés exigées à ce stade, aux produits appelés colorants, sont inhérentes à leurs constitutions chimiques. Celles-ci se résument à des groupements chromophores et à des groupements auxochromes :

- ✓ Les groupements chromophores (littéralement : porteurs de couleur) sont essentiellement des liaisons multiples conjuguées, dont les électrons absorbent dans le visible.
- ✓ Les groupements auxochromes (littéralement : augmentent la couleur) sont divers groupements chimiques polaires qui peuvent augmenter la conjugaison des chromophores et permettent et/ou améliorent la fixation du colorant sur le substrat ciblé.

Le Tableau 1 reporte les plus élémentaires de ces groupements ; toutefois une importante partie des colorants largement employés, renvoie à des structures chimiques complexes avec de nombreux cycles aromatiques conjugués entre eux et avec des chromophores de structures plus simples. Il en résulte un certain nombre de familles chimiques, une dizaine au moins. Les principales familles sont les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthaniques, les colorants de phénylméthane, les phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosés, les colorants basiques ou cationiques, de même que les colorants acides ou anioniques, les colorants métalliques, les colorants fluorescents, les colorants stilbènes ... Une même famille de colorant peut aussi contenir des " sous-familles ", tandis qu'un même produit peut appartenir à deux familles.

Tableau 1 : Quelques groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores		Groupements auxochromes	
Azo	-N=N-	Acétyle	-COCH <sub>3</sub>
Azoxy	-N=N <sup>+</sup> -O <sup>-</sup>	Acide	-COOH
Azoamino	-N=N-NH	Acide sulfonique	-SO <sub>3</sub> H
Nitroso	-N=O	Amido	-CONH <sub>2</sub>
Carbonyle	>C=O	Amino	-NRR'
Ethenyle	>C=C<	Chloro	-Cl
Thio	>C=S	Hydroxyle	-OH
Nitro	-NO <sub>2</sub>	Méthoxyle	-OCH <sub>3</sub>
Azométhine	>C=NH	Cyano	-CN

Le classement des colorants en familles chimiques satisfait à la fois les chimistes qui les caractérisent et les industriels qui les produisent et utilisent ; cependant ils peuvent aussi être classés selon l'usage qui en est fait. Toutefois, certains colorants sont désignés en utilisant les deux terminologies. Par exemple : colorant réactif phtalocyanine pour coton.

### 2. **Familles chimiques de colorants** (Hunger, 2003)

#### ➤ **Colorants azoïques**

Environ 50% des colorants commerciaux sont des composés mono, di, tri, voire poly-azoïques. Différents cycles aromatiques, hétérocycles et autres fonctions portés par la ou les fonctions azo donnent naissance à d'innombrables produits. Des complexes azoïques sont formés entre le cuivre, le chrome ou le cobalt et des colorants azoïques.

#### ➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ils constituent la seconde classe en nombre et sont des produits de l'anthraquinone -9, 10 (incolore elle-même) avec différents substituants donneurs d'électrons sur les cycles aromatiques. Tandis que tous les colorants azoïques sont synthétiques, les principaux colorants rouges naturels sont des anthraquinones. Leurs origines sont au moins aussi lointaines que les bandages des momies égyptiennes ... Ces colorants sont caractérisés par les couleurs vives données à leurs substrats ainsi qu'à d'excellentes tenues au lavage et à la lumière, si bien que la métallisation (qui de toute façon conduit à des teintes plus ternes) n'est pas nécessaire. Cependant les propriétés tinctoriales sont faibles et les couts élevés ; ainsi leur utilisation en déclin, se limite davantage aux bleus et rouges.

#### ➤ **Colorants indigoïdes**

Ces colorants ont teint en bleu, lin et coton depuis au moins 5000 ans, et la célèbre pourpre des romains a constitué une mesure de l'opulence des seigneurs de Rome et de Byzance... Bien que de nombreux indigoïdes, soient désormais synthétisés, seul l'indigo lui-même a une application industrielle. C'est le colorant exclusif des " denim jeans " dont les tons bleus intenses, s'atténuent progressivement de façon fort appréciée.

#### ➤ **Colorants polyméthaniques**

Les colorants méthines et polyènes ont des chaînes carbonées de liaisons simples et doubles, alternées, donc conjuguées.

Les caroténoïdes sont les principaux colorants polyènes dans lesquels des groupements aliphatiques ou alicycliques terminent les chaînes (sans participer à la conjugaison) à nombre pair de carbone.

Dans les colorants polyméthaniques des chaînes à nombre impair de carbone sont terminées de part et d'autre, par un donneur et un attracteur d'électrons. Ces colorants peuvent être des cations, des anions ou des entités neutres. Les colorants cyanines sont les plus connus de cette classe (autrefois utilisés comme sensibilisants dans la photographie argentique) avec une utilisation dans les disques optiques de stockage et la bio-imagerie, de même que pour la teinture des poly-acrylonitriles. Les colorants styryles s'appliquent mieux aux fibres hydrophobes de polyesters.

### ➤ **Colorants du phénylméthane**

Les colorants di- et tri-arylcarbénium possèdent des molécules à chaînes polyméthaniques branchées : deux ou trois cycles aryles inclus dans les chaînes polyméthaniques, sont fixés à un atome central de carbone. Les nombreuses possibilités de substitution sur les cycles (de même que sur le troisième radical dans le cas des di-arylméthanes) conduisent à un nombre conséquent de produits dans cette classe. Ce nombre s'élève aussi en comptant les différentes possibilités de fermeture de cycles lorsque des hétéroatomes sont présents. Acridines, xanthènes et thioxanthènes sont des composés colorés obtenus dans des fermetures de cycles où l'hétéroatome est un azote, un oxygène ou un soufre respectivement.

L'emploi de ces colorants est indiqué dans des domaines appréciant la vivacité et l'intensité de couleur avec un rapport efficacité-coût attractif et sans soucis de longévité. Ces colorants sont de plus, de mauvaise tenue à la lumière.

### ➤ **Colorants cationiques**

Comme leur nom l'indique, ils se présentent sous la forme d'un cation responsable de la couleur (accompagné d'un anion minéral de faible masse molaire ou d'un carboxylate). En milieu alcalin, plusieurs de ces cations peuvent se convertir en base insolubles dans l'eau : d'où la dénomination (discutable) de colorants basiques. Le centre de charge positive est un atome d'azote et plus rarement d'oxygène, de soufre ou de phosphore ; la charge pouvant de plus, être délocalisée. Ces colorants peuvent être azoïques, anthraquinoniques, méthaniques, dérivés de cyanines, d'hémicyanines, de diazahémicyanines, de thiazines, d'oxazines, d'acridines, ou encore de triarylméthanes. Ainsi, cette classe ne correspond pas à une classe chimique, au sens de fonction chimique propre, mais plutôt à un ensemble bien diversifié de composés, dont le dénominateur commun est la charge positive de l'entité responsable de la coloration. La distinction de l'ensemble des colorants qu'elle contient, par rapport au reste des colorants, serait davantage liée à leurs propriétés physico-chimiques. Celles-ci justifient d'une classe d'application. Un constat similaire est valable pour les colorants acides ou anioniques, décrits au Paragraphe 3 de ce chapitre.

➤ **Colorants métallifères**

Ce sont des chélates formés essentiellement à partir de chrome ou de cuivre (et plus rarement cobalt, fer et nickel) d'une part, et de ligands organiques d'autre part. Les derniers peuvent eux-mêmes, être des colorants (phtalocyanines, composés azoïques, fomezans...). L'introduction du métal, a pour but de mieux fixer le colorant sur le substrat ; mais souvent au risque de teintes plus ternes.

En plus de constituer une classe chimique, ces colorants font référence à un type d'usage (voir plus loin, les colorants à mordants).

➤ **Colorants fluorescents**

Pour obtenir de la fluorescence (émission instantanée de radiation de longueur d'onde plus grande que celle de la radiation absorbée), il convient d'augmenter la durée de vie du premier état singulet excité, de telle façon que la relaxation par émission de lumière, l'emporte sur la relaxation par restitution d'une chaleur de vibration. Cela est possible en rendant la molécule plus rigide (diminution des degrés de liberté de vibration et rotation) : l'existence de groupement non plan est obligatoire. De plus, pour servir comme colorant fluorescent la molécule fluorescente doit présenter un important rendement quantique et un important coefficient d'extinction molaire. Peu de colorants fluorescents justifient d'une propriété convenable de tenue à la lumière, pourtant souvent nécessaire.

Quelques exemples de colorants fluorescents sont les :

- ✓ Agents azurants : leurs molécules incolores sont fluorescentes dans le bleu, ainsi elles permettent de corriger les teintes jaunâtres (complémentaires des bleus) des blancs défraîchis en compensant leurs spectres d'émission. Ces azurants sont des additifs dans les pâtes à papiers et les produits pour lessive.
- ✓ Colorants jaunes à fluorescence dans le bleu-vert : le plus typique est la célèbre fluorescéine (Produit de contraste dans les angiographies de fond d'œil, produit de suivi des itinéraires de cours d'eau en spéléologie (Field et al., 1995)).

D'autres classes chimiques peuvent être évoquées comme celle des dérivés de formazan, composés azoïques particuliers. De même la classe des phtalocyanines, macrocycles proches des porphyrines de l'hémoglobine ou de la chlorophylle, peut être incluse dans les colorants à métaux. La classe chimique des colorants au soufre renverrait davantage à un procédé d'utilisation (cf. Paragraphe 3 de ce chapitre).

**3. Classes dédiées à l'usage des colorants** (Hunger, 2003)

Dans le classement selon l'usage fait du colorant, on distingue d'abord des produits destinés essentiellement aux textiles et papiers.

### ➤ Colorants directs ou substantifs

Ce sont des composés hydrosolubles et généralement anioniques qui en présence d'électrolytes, ont une grande affinité pour la cellulose - naturelle ou régénérée (coton, jute, papier, viscose...) - et sans nécessiter des mordants comme auxiliaires. Ils s'appliquent également aux papiers et cuirs et à moindre échelle aux nylons. La plupart de ces composés sont des poly-azoïques mais certains sont des stilbènes, des phtalocyanines, des oxazines, ou des composés thiazoliques.

Ces colorants sont désignés par substantifs pour exprimer leur aptitude à être absorbés par la fibre de substrat, à partir d'une solution d'électrolytes. Cette dernière est neutre ou basique dans la teinture des cotons, mais légèrement acide ou neutre pour teindre les papiers. Des cavités inter-micellaires se formeraient sur les fibres trempées. Les molécules de colorants s'adsorberaient dans ces cavités, puis formeraient, par élévation de température des agrégats assez irréversibles. Ainsi, l'opération de teinture avec colorant direct consiste à mettre en contact la fibre - mouillée dans un bain d'électrolyte, par exemple du chlorure ou du sulfate de sodium, et de produits tensioactifs (humidificateurs, égalisateurs, etc...) - et le colorant dissous dans l'eau. Le mélange est porté à ébullition. Les tenues au lavage et à la lumière ne sont pas performantes avec ces colorants, des traitements supplémentaires sont souvent nécessaires avec des additifs de chélation au cuivre ou chrome, entre autres.

### ➤ Colorants réactifs

Ces produits portent bien leur nom : contrairement aux colorants directs ils se fixent à la fibre par formation de liaison covalente. Ainsi, leurs molécules doivent présenter des groupements fonctionnels, susceptibles d'assurer des réactions d'addition ou substitution avec les groupes OH, SH ou NH<sub>2</sub> de la fibre textile. Depuis 1895, le génie chimique ne cesse de se surpasser pour proposer divers produits et procédés d'application. Certains procédés anciens, nécessitaient une modification chimique de la fibre, préalablement à l'application du colorant. Les contraintes économiques et environnementales imposent un renouveau constant dans les gammes de produits à haute fixation ou ancrage (produits Anchor). Les multinationales rivalisent avec des produits à ancrage multiple (plusieurs liaisons covalentes pour une même molécule de colorant).

Les colorants réactifs sont parmi les plus utilisés pour la teinture des tissus en coton, en rayonne et en lin. En plus d'une grande tenue au lavage, ils permettent d'obtenir des teintes remarquablement lumineuses (leurs spectres d'absorption comportent des bandes plus étroites). Leurs molécules plus simples (que celles des colorants directs), appartiennent à toutes les classes chimiques. Leurs caractéristiques chimiques inhérentes font que seule une partie du colorant introduit dans le bain de teinture réagit chimiquement avec la fibre, tandis que le reste du colorant réagit avec l'eau et s'appelle colorant hydrolysé. Une partie de celui-ci reste dans les eaux résiduaires de la teinture ; une autre partie, qui reste à l'intérieur de la

fibres, présente des propriétés de résistance médiocres et doit donc être éliminée via des savonnages et des rinçages à chaud successifs ((Centre d'activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002), (Hunger, 2003)).

Des produits de grande pureté sont utilisés dans l'impression à jet d'encre des cotons.

### ➤ **Colorants de cuve**

Il s'agit de pigments insolubles dans l'eau, largement utilisés pour les fibres de cellulose (pure ou en mélange) et donnant des colorations stables, via une technique astucieuse : les fibres sont trempées dans des cuves contenant un produit soluble, généralement incolore. Ce produit, après épuisement du bain de teinture est ensuite oxydé au niveau de la fibre et donne un composé coloré piégé à l'intérieur de la fibre. Cette technique maîtrisée depuis l'antiquité, utilise des colorants indigoïdes et anthraquinones. Des plantes comme le pastel ou l'indigo fêra, fournissent l'indican puis l'indoxyle par hydrolyse enzymatique. En solution alcaline ce dernier s'oxyde en indigo insoluble de couleur bleu intense. Par fermentation naturelle en cuve, l'indigo était jadis transformé en sa forme réduite incolore (leuco-colorant). Cet émol est soluble en milieu alcalin, où il pénètre les fibres résistantes à ce type de milieu (coton et rayonne mais pas laine et soie). La réduction en leuco-colorant est à présent obtenue par le dithionite de sodium,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Roberts et Caserio, 1968).

Les leuco dérivés indigoïdes sont actuellement surtout utilisés dans les techniques d'impression, en raison de leur faible affinité pour les fibres ; à l'inverse, leurs équivalents anthraquinoïdes avec de bien meilleures affinités, ont des propriétés tinctoriales et des tenues appréciables.

### ➤ **Colorants développables ou colorants azoïques insolubles**

Ces pigments sont des colorants de cuve particuliers. Le textile est introduit dans un premier bain contenant le révélateur : une solution de colorant naphthalénique (avec groupes amines et hydroxyles). La matière textile imprégnée de révélateur est ensuite introduite dans un second bain : solution de sel de diazonium. Une réaction chimique produit un nouveau colorant (nouvelle teinte) insoluble dans la fibre et procure une excellente tenue au lavage. Cette technique est bien appréciée dans la fabrication de tissus imprimés dits "grands teints" ((Centre d'activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002), (Roberts et Caserio, 1968)).

### ➤ **Colorants au soufre**

Leur emploi concerne la fibre cellulosique et ses mélanges : velours côtelé, veloutines de coton, textiles denim, bâches et autres toiles pour camping, sacs à dos ou tenues de travail... Leur usage est plus restreint avec les polyamides, soie, papiers et pâtes à bois. Si ces colorants sont économiquement attractifs, ils restent

néanmoins sévèrement critiqués d'un point de vue environnemental ((Centre d'activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002), (Hunger, 2003)). On distingue les :

✓ Colorants sulfureux insolubles : de constitution chimique peu définie, et avec des chaînes (Ar-S-S-Ar' ou Ar-S-S-S-Ar'), ils s'oxydent facilement (jusqu'à obtention d'acide sulfurique). En milieu alcalin et en présence de réducteurs, ils se transforment en leuco dérivés solubles facilement absorbables par les fibres. Après oxydation du colorant absorbé par la fibre, des traitements chimiques sont nécessaires afin d'augmenter la tenue des couleurs à la lumière, au lavage, au frottement, etc...

✓ Colorants sulfureux solubles : ce type de colorant est une variante des colorants précédents, synthétisés avec des groupes thiosulfates. La formation de pigment insoluble s'effectue par réaction avec du polysulfure de sodium dans un second bain. Ces colorants sont adaptés à une application en continu. Cette classe contient un nombre de colorants relativement limité et avec de bonnes tenues aux lavages.

#### ➤ **Colorants dispersables ou pigmentaires**

Ces colorants qui donnent une large gamme de nuances, sont des composés organiques non ioniques quasi insolubles dans l'eau, destinés essentiellement à des fibres hydrophobes peu fragiles (polyamides et polyesters), dans lesquelles ils donnent des solutions solides. En parallèle avec des co-solvants, des agents tensioactifs (dispersants) sont utilisés dans l'application de ces colorants en dispersion aqueuse. La lenteur de l'absorption du colorant par la fibre nécessite d'augmenter température et pression ((Centre d'activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002), (Hunger, 2003), (Roberts et Caserio, 1968)).

Certains composés spécifiques facilement sublimables sont réservés à l'impression par transfert thermique et pour la photographie électronique.

#### ➤ **Colorants pour mordants**

Il s'agit de l'une des plus anciennes méthodes d'obtention de couleurs résistantes aux lavages. Pendant de nombreux siècles, on a préparé des tissus en coton, laine et soie, colorés avec le rouge Turc tiré de la garance : le tissu est trempé dans une solution d'hydroxyde d'aluminium à laquelle on rajoute le colorant. Le principe est toujours d'actualité avec des colorants de synthèse et des solutions de trempage préalable (solutions de mordants) faiblement alcalines et qui contiennent un cation métallique de chrome, fer, ou aluminium. Un complexe est formé entre le métal et la fibre, puis un chélate est obtenu à l'addition du colorant (Roberts et Caserio, 1968).

➤ **Colorants métallifères**

Leur utilisation est simplifiée par rapport aux précédents : en effet, à l'origine le colorant est déjà un complexe métallique.

➤ **Colorants cationiques**

Leurs appellations sont bien justifiées et ces bases cationiques sont largement solubles dans l'eau. Ces colorants s'appliquent à l'origine à la soie, la laine et aux cotons tannés de même que pour la production des encres et papiers carbone : c'est-à-dire, dans des domaines où le souci de vivacité de teinte l'emporte sur celui des tenues aux lavages et à la lumière. Ils s'appliquent également aux papiers, polyacrylonitriles, nylons modifiés et polyesters modifiés. Ces colorants donnent de belles teintes lumineuses et soutenues. C'est l'avènement des fibres synthétiques qui consacre leur importance commerciale : le cation coloré serait d'abord absorbé par la fibre (chargée négativement en surface), puis diffuserait à plus haute température au cœur de la fibre. Un compromis entre affinité et aptitude à diffuser est à optimiser, en effet :

✓ L'affinité du colorant pour la fibre est améliorée en augmentant la taille du cation et en rajoutant des résidus aromatiques. À l'inverse, toute augmentation de caractère hydrophile améliore la solubilité dans l'eau, au détriment de l'affinité pour la fibre. Toutefois, une trop grande affinité conduit à une fixation instantanée et quasi irréversible avant migration au sein de la fibre ; engendrant un mauvais nivellement de teinte.

✓ La migration à l'intérieur de la fibre permet d'égaliser les nuances surtout avec les coloris clairs. Les meilleures performances sont obtenues avec des masses molaires plus faibles.

Ces colorants appréciés pour leur brillance et intensité, trouvent large application dans les pâtes à papiers Kraft. Des produits poly-chargés ont été développés avec une meilleure affinité pour les pâtes à papiers blanchies et les pâtes à papiers sans lignine (utilisés pour divers papiers et produits jetables).

Les industries du cuir utilisent désormais des colorants cationiques, pour renforcer la brillance, sur des cuirs déjà teints avec colorants métalliques.

Des dérivés incolores développables de colorants cationiques sont conçus pour les imprimantes thermiques ; tandis que des cations absorbants dans l'infrarouge sont destinés aux lecteurs de disques optiques.

Certains parmi ces colorants présentent une activité biologique et/ou antiseptique, comme le bleu de méthylène.

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Ces colorants fortement solubles sont en général des sels sodiques contenant des anions appartenant à de nombreuses classes chimiques de colorants (colorants

azoïques, anthraquinoniques, nitrés, et colorants du diphénylméthane). Tous ces anions sont porteurs de substituants hydrophiles, principalement des groupements acide-sulfoniques (plus rarement des groupements acide carboxyliques).

Les colorants acides s'appliquent aux papiers, cuirs, encres pour impression par jet, produits alimentaires, cosmétiques ; mais leur principale utilisation reste dans les textiles : soies, cotons, acryliques modifiés et surtout polyamides et laines.

Le qualificatif : "acides" est valu à ces colorants, en raison du procédé de teinture opéré en solution acide (pH = 2 à 6). En effet, dans le cas de teinture de laine à titre d'exemple, les protéines des fibres ont des groupements amines sous forme  $-NH_3^+$  et des groupements carboxyliques sous forme de  $-CH_2COO^-$ , dans un bain de pH voisin du point isoélectrique ( $\sim 5$ ). Si le bain est additionné d'acide sulfurique ou d'acide formique, les résidus carboxylates sont neutralisés en résidus carboxyliques, tandis que les résidus ammonium fixent des anions sulfates ou formiates. À l'ajout de colorant anionique, les anions sulfate ou formiate seront remplacés par les anions du colorant ; ces derniers, de taille plus importante, ont meilleure affinité pour la fibre macromoléculaire. La fixation du colorant ne se limite pas à cette première liaison ionique, mais se renforce par tous les types d'interaction résultant de l'affinité du colorant pour la fibre : dans le cas d'un colorant anionique métallifère, des liaisons covalentes se développent entre la fibre et le colorant.

Les autres domaines d'application des colorants sont nombreux, mais leur consommation globale est moindre que celle des industries textiles. D'autres types de substrat avec colorants appropriés sont passés en revue ci-dessous.

### ➤ Colorants pour papiers

Depuis la seconde moitié du 19<sup>ème</sup> siècle et avec l'avènement des colorants organiques synthétiques, les papiers sont colorés avec des produits initialement développés pour les industries textiles. Dans les années 1970, les technologies évolutives des industries du papier, conjuguées à des législations plus restrictives sur les rejets industriels, ont fait développer une recherche spécifique sur des colorants pour papiers avec des procédés d'application plus simples, plus économiques et moins polluants. La grande variété de domaines d'utilisation des papiers, justifie de la grande variété des classes de colorants pour papiers. Le bois est la matière première principale dans la production de papier. La dé-pulpe chimique des bois a pour effet de débarrasser la cellulose d'un maximum des hémicelluloses, lignines et autres résines présentes. Des blanchiments ultérieurs sont nécessaires dans l'obtention de pulpes de grades précis. Les pulpes blanchies ou non blanchies résultant de traitements chimiques sont proposées sur les marchés, en parallèle avec des pulpes extraites mécaniquement ; chaque type étant dédié à des industries de transformation adaptées.

Le principal constituant du papier est la cellulose, celle-ci est aussi le constituant principal des cotons : une justification de taille pour des colorants

partagés entre les industries textiles et les industries du papier. La cellulose est formée de chaînes polymériques de 6000 à 8000 unités glucose liées  $\beta$  (1-4). Des interactions électrostatiques entre chaînes plus ou moins alignées, constituent des micro-fibrilles avec des cavités capillaires, et sont responsables de la structure fibreuse de la cellulose. Les cavités capillaires et les groupements hydroxyles distribués le long des polymères de cellulose, sont responsables des aptitudes à la coloration. Les hémicelluloses ont des structures voisines des celluloses et contiennent des unités xylose ou mannose, en plus des unités glucose ; les tailles de ces macromolécules sont toutefois plus petites. Les hémicelluloses améliorent les propriétés mécaniques des papiers, comme la résistance à la traction et à l'éclatement (Roberts et Caserio, 1968). Les lignines, de structures plus complexes et variables (nombreux cycles benzéniques), contiennent diverses ramifications, fonctions alcools et phénols, groupements méthoxyles et carboxyles. Toute quantité de lignine présente influence fortement les aptitudes à la coloration.

Les pulpes extraites mécaniquement fournissent des papiers riches en lignines qui assurent suffisamment de charges négatives pour se prêter à des colorations au moyen de produits cationiques. A l'opposé, les pulpes blanchies conduisent à une faible affinité pour les *colorants cationiques*, surtout quand leurs masses molaires sont plus faibles. Les *colorants directs* c'est-à-dire substantifs sont alors plus appropriés : leurs longues molécules comportant un système d'électrons  $\pi$ , et peu de groupements hydrophiles, se positionnent selon un plan parallèle aux macromolécules de cellulose. Il en résulte un complexe par transfert de charge entre le système d'électrons  $\pi$  du colorant et les OH de la cellulose. Ce complexe peut d'ailleurs impacter la couleur.

Les colorants *acides dispersables*, ont une faible affinité pour les fibres : Ils sont additionnés d'aluns et acquièrent une certaine solubilité (même si extrêmement faible) ; ils se fixent ensuite grâce à un polymère cationique introduit à titre d'additif fixatif.

Les *pigments*, dont la fixation ne repose que sur des interactions physiques, doivent augmenter leurs surfaces spécifiques (avec une diminution des tailles de leurs particules) pour engendrer une physisorption suffisante. Les particules de pigments en suspensions aqueuses, développent des charges partielles négatives. Ces dernières induisent des répulsions non souhaitées avec la fibre de même charge de surface. Des sels d'aluminium sont rajoutés pour corriger la charge de surface des fibres.

### ➤ **Pigments pour matières plastiques et pétrochimie**

Ils colorent de nombreux produits dans lesquels ils sont solubles, comme les différentes matières plastiques – dédiées à des usages aussi différents que l'ustensile de cuisine et les pipelines – les produits cireux et résineux (dentisterie, esthétique, arts plastiques...), et toutes sortes de liquides lubrifiants, huiles pour moteurs et même les carburants.

### ➤ **Teintures pour cuirs et peaux**

Les cuirs finis sont destinés à la confection de chaussures, tapisseries, sacs, vêtements, reliure de prestige pour livres, semelles, produits orthopédiques...

Le principal traitement des cuirs reste le tannage pour stabiliser la matrice de collagène et assurer le bon maintien de la structure fibreuse. Les sels de chrome (III) sont généralement utilisés : les produits bruts humides obtenus sont bleu-verdâtre et sont dénommés "wet-blue". Les produits "wet-white", de couleur naturelle, sont tannés aux sels d'aluminium. Des traitements ultérieurs aux tannins végétaux et/ou résines de synthèse permettent le comblement des défauts de surface, tandis que la souplesse est assurée par des enduits de graisse. La teinture appropriée avec colorant soluble est suivie par un séchage doux qui évite les rétrécissements inesthétiques. Enfin, des traitements supplémentaires imperméabilisants et lustrants peuvent être nécessaires.

Toutes ces contraintes pour apprêter les cuirs ont donné naissance à diverses gammes de produits spécialement conçus pour les spécificités d'utilisation ultérieure de ces cuirs. Les panoplies de produits proposés obéissent au diktat du marketing et sinon, les colorants eux-mêmes sont communs au secteur textile. L'obtention des nuances les plus subtiles, exploite encore le mélange adéquat de trois couleurs fondamentales : jaune, bleu et rouge.

### ➤ **Teintures pour fourrures et daims**

Si les fourrures authentiques constituent aujourd'hui des objets de luxe, elles n'en ont pas moins assuré les premiers vêtements contre le froid. Les plus anciennes fourrures teintes remonteraient aux pharaons, tandis que dans la Rome antique on importait à prix d'or, des fourrures de Chine, teintes à la pourpre.

Les fourrures non teintes restent les plus appréciées dans le monde du luxe, mais les phénomènes de mode ont été à l'origine des teintures commerciales pour fourrures et daims, depuis les années 1800. Aujourd'hui les divers produits shearling (peau de mouton retournée), représentent un marché en expansion avec une demande en conséquence pour les colorants.

Peu de colorants sont signalés avec la mention "fourrure" dans le système d'identification selon l'indice de couleur (color index). Cinq d'entre eux sont des colorants acides et quelques autres sont des colorants par oxydation. Par ailleurs, tous les colorants pour cuirs sont aussi des colorants pour daims et shearling ; toutefois, des consignes d'emploi particulières sont données, en raison des différences de nature des deux substrats et des résultats recherchés.

### ➤ **Teintures pour cheveux**

La mélanine est le pigment naturel des cheveux. La profondeur de la couche de mélanine recouvrant le cheveu est responsable des couleurs allant du blond platine au noir. Les cheveux blancs souffrent de son absence due au vieillissement. Les produits cosmétiques de coloration des cheveux, sont tous les produits

chimiques ou naturels qui sont appliqués aux cheveux pour modifier leur couleur d'origine ou masquer leur absence de couleur (les changements de couleurs induits par des effets secondaires de thérapie ou autres effets de contamination ne sont pas considérés comme des colorations ou teintures).

- Teintures oxydantes

La coloration des cheveux à l'aide des colorants par oxydation conduit aux meilleurs résultats :

- En couleur obtenue sur le cheveu.
- Pour masquer les cheveux blancs.
- Du point de vue de la longévité de la coloration (résistance aux lavages répétés).

Les colorants par oxydation existent depuis environ cent ans. Les couleurs sont développées au niveau du cheveu, à partir de précurseurs incolores mélangés (juste avant l'application) à du peroxyde d'hydrogène en solution ammoniacale. Le précurseur est un mélange de deux agents chimiques dits intermédiaires. Un premier intermédiaire – généralement un produit aromatique p-diamine- est oxydé en imine. Cette imine réagit aussitôt sur un second intermédiaire présent (produit aromatique m-diamine, résorcinol...). Le produit résultant est à son tour oxydé : un colorant indo, phénazine ou oxazine est formé avec une taille 2 à 3 fois plus importante que les intermédiaires. Cette expansion contribue à piéger le colorant dans la fibre capillaire. En jouant sur les substituants du cycle aromatique de chaque intermédiaire, de même que sur les mélanges d'intermédiaires, les fabricants de teinture peuvent proposer des coloris et des nuances de coloris.

- Colorants directs

Dans l'ancienne Egypte et la Rome antique, les colorations de cheveux et d'ongle sont pratiquées avec des produits naturels : le henné (dont le produit colorant en rouge orange est la lawson), l'indigo ou encore, et pour colorer en jaune-brun, les écorces de noyers. Ces colorants directs moins utilisés de nos jours, procurent une coloration semi-permanente aux lavages. Les colorants directs synthétiques offrent des colorations plus uniformes, moins laborieuses et un plus large éventail de couleurs. Des produits nitrés, azoïques, anthraquinoniques, triphénylméthanes, et azométhine sont d'usage courant, de même que des colorants cationiques. Les colorants directs nitrés sont de petite taille et pénètrent bien la fibre capillaire (couvrent bien les cheveux blancs), par contre ils ne sont ni expansés dans la fibre ni en interaction électrostatique forte : Ils sont éliminés au bout de quelques lavages. On distingue les produits suivants :

- Colorants basiques

Certains comme le violet de méthyle ou le bleu de méthylène sont utilisés en rinçages pour des reflets singuliers assez temporaires. Des colorations plus durables sont obtenues avec des teintures à base de colorants cationiques dérivés de pyridine ou de produits azoïques.

- Colorants dispersables

Leur principal avantage est la longévité, en raison de leur difficulté à se dissoudre pendant le lavage.

- Produits inorganiques

Des matières inorganiques et autres colorants métalliques sont utilisés ; et sont parfois mélangés à des colorants naturels.

➤ **Colorants alimentaires**

Une brioche dorée, une préparation gratinée au four, un gâteau nappé de gelée rosée à la fraise, sont probablement plus appétissants que les mêmes produits moins hauts en couleurs ; mais les couleurs de synthèse qui ne font plus distinguer une boisson, d'un désinfectant ménager devraient nous interpeller à plus d'un titre...

Les législations internationales n'autorisent pas la coloration des produits frais, malheureusement les aliments transformés sont légalement colorables. Les législations se font rassurantes : elles n'autorisent que des colorants sans danger pour la santé humaine ; mais avec quel recul ?!

Si les colorants alimentaires ne représentent pas une part conséquente dans l'industrie globale des colorants (à la fois en terme de quantité et en terme de profits engendrés), ils n'en constituent pas moins, de véritables propulseurs de vente des produits finis.

Les colorants alimentaires solubles sont destinés aux boissons et aliments à forte teneur en eau, tandis que des produits liposolubles sont destinés aux margarines, fromages, plats cuisinés... Les pigments sont aussi appliqués en surface. Dans un monde qui dérive vers toujours "plus de clinquant", les gâteaux scintillent de paillettes et de dorures !

Les législations distinguent les colorants naturels comme les extraits de betterave ou de curcuma, des colorants de synthèse comme la tartrazine ou le rouge 2G. Cependant des colorants naturels sont aussi obtenus par synthèse chimique : les caroténoïdes de synthèse sont d'usage plus répandu que les caroténoïdes d'origine végétale. Les colorants alimentaires de synthèse sont de différentes classes chimiques, ils sont souvent azoïques et acide sulfonique à la fois : tartrazine, Amaranth S, Ponceau 4R... D'autres sont des dérivés de triarylméthane comme le bleu brillant FCF ou "Acid Blue 9" que beaucoup confondent avec le bleu de méthylène ou "Basic Blue 9" (qui n'est pas un colorant alimentaire).

➤ **Encres**

Les premières encres étaient extraites des seiches et mollusques. L'encre Ferro- gallique indélébile connue depuis l'antiquité est un mélange de sels de fer et d'acide gallique (3,4,5-trihydroxybenzoïque).

Les encres de synthèse enregistrent des progrès notables à la hauteur des développements des techniques de reprographie, de dessin et des outils d'écriture et de marquage. Si les stylos à plumes utilisent de l'encre liquide, les stylos à bille contiennent des pâtes à base de colorants et pigments. Les rollers allient les avantages du stylo à bille et du stylo feutre (avec de l'encre à colorants solubles), pour plus de fluidité et d'uniformité.

Les diversités de substrats justifient des diversités d'encres : Des solutions aqueuses de colorants acides sont à la base des encres pour écrire et dessiner sur papier. Les surfaces non absorbantes, par exemple en verre, plastique ou métal ont des encres à base de solvants organiques volatils et colorants cationiques ou colorants insolubles dans l'eau. Les stylos surligneurs utilisent des colorants basiques à fluorescence.

Les encres exploitent des colorants communs aux autres domaines (comme le textile, l'alimentaire, le cuir ou autres...). Ces colorants sont aussi communs aux différents types d'encre ; mais les encres utilisées dans l'impression par jet d'encre, doivent obéir à des critères supplémentaires indépendants de la nature des colorants utilisés. C'est justement pour satisfaire à ces critères que des colorants plus spécifiques peuvent être développés. Les critères en question, sont :

- Absence de toxicité.
- Solidité à la lumière, à l'eau et au maculage.
- Haute pureté (éviter présence de résidus insolubles).
- Grande densité optique.
- Déclinaison en quatre couleurs de base : Noir, jaune, magenta et cyan.

Les colorants pour la couleur de base noir, sont essentiellement des diazoïques, poly-azoïques, des complexes métalliques et des colorants au soufre. Les colorants pour les couleurs de base jaune, magenta et cyan doivent avoir des pics d'absorption étroits et ne doivent pas présenter des pics d'absorption secondaires. Ces trois couleurs de base sont assurées par des colorants mono ou diazoïques pour le jaune ; des colorants xanthéniques, diazoïques, ou complexes de cuivre pour le magenta ; des colorants anioniques comme le colorant " Acid Blue 9 " ou le colorant " Direct Blue 199 ", à titre d'exemple, donnent la couleur de base cyan.

### ➤ **Autres usages des colorants**

Les autres usages de colorants sont innombrables allant de la photographie, à l'imagerie, de la détection chimique (indicateurs de pH, d'oxydo-réduction, de complexation, révélateur de métaux...) à la coloration vitale en biologie. Les azurants optiques ne sont pas moins remarquables avec des applications allant des lessives et textiles, aux arts graphiques. Les colorants intéressent le domaine du bâtiment avec les peintures, les enduits spéciaux colorés etc...

La liste des usages semble bien infinie et les frontières entre classes établies selon les usages, sont assez fragiles au vu de ce qui vient d'être évoqué : des colorants directs sont aussi des colorants anioniques, des colorants pré- métallisés sont aussi des colorants directs...L'impression concerne également les textiles.

#### **4. Colorants et industries textiles**

##### **4.1. Importance économique et impact environnemental des industries textiles**

Aussi innombrables que soient les domaines d'application des colorants, le domaine du textile reste le principal consommateur de ces produits.

Les industries textiles et de l'habillement sont un secteur important dans l'économie d'une grande variété de pays sur les cinq continents. Les emplois dans ce domaine ne nécessitent pas de grande qualification, par suite ce type d'industrie s'implante désormais dans des pays pauvres comme le Bangladesh, le Sri Lanka ou le Vietnam (Ghaly et al., 2014). En 2002, le commerce mondial des produits du secteur du vêtement a atteint quelques 200 milliards d'USD, contre 150 milliards d'USD pour les produits textiles, soit respectivement l'équivalent de 3 % et 2 % des exportations mondiales de marchandises (adapté depuis (OCDE, 2005)). Les pays du bassin méditerranéen, à l'exception de Chypre et Monaco, disposent chacun d'eux, d'industries textiles impactant plus ou moins leurs économies. Dans la Syrie d'avant-guerre, ce secteur représentait 23% du PIB (produit intérieur brut), soit le pourcentage le plus élevé des pays du bassin méditerranéen. Il s'agit généralement de petites ou moyennes entreprises (PME) avec 240 000 ouvriers pour 1 806 unités de production en Tunisie, contre 400 000 ouvriers dans 650 unités de production en Turquie. En Algérie, 39 entreprises faisant partie de l'ensemble du secteur textile, ont employé dans les années 1989-90 un total de 9 589 ouvriers, à titre d'exemples (Centre d'activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002).

En 2010, la consommation mondiale annuelle de fibres textiles est estimée autour de 80 milliards de tonnes pour l'ensemble des applications du textile et de l'habillement (Commission consultative des mutations industrielles, 2010). Ces fibres textiles se distinguent par leurs matières premières d'origine (Ghaly et al., 2014) :

- Les fibres cellulosiques sont obtenues à partir de végétaux, dont le coton, le lin, le chanvre, ou la ramie (ortie de chine). Les pulpes de bois fournissent lyocell, rayonne et viscose.
- Les fibres protéiniques sont la laine, l'angora, le mohair, le cachemire et la soie.
- Les fibres synthétiques comme le polyester, le nylon, le spandex, l'acrylique, le polypropylène ou encore l'ingéo (bio-polymère), en parallèle avec les fibres cellulosiques, contribuent aux fibres techniques dont le marché ne se limite pas au seul secteur du vêtement.

Le polyester représente 70% des fibres chimiques utilisées dans la confection de vêtements, tandis que le coton est, depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, la fibre textile la plus répandue dans le monde (<http://www.cirfs.org/KeyStatistics/WorldManMadeFibresProduction.>). Le coton – plante semi-tropicale utilisée depuis des milliers d’années, et cultivée aujourd’hui dans plusieurs pays (Chine, Mali, Sénégal, Grèce, Turquie, Egypte ou Etats-Unis d’Amérique) – est entré par la grande porte dans l’histoire, le jour où Gandhi a instauré le boycott des produits textiles anglais, et où le Khâdi, la toile de coton filée et tissée à la main, a retrouvé ses lettres de noblesse (<https://tpefibrestextiles.wordpress.com/>).

En Algérie dans les années 1998-99, la consommation annuelle des sous-secteurs de la teinture et du finissage de l’industrie textile s’est élevée à 428 815 tonnes de coton pour 5,3 millions d’articles, contre 390 tonnes seulement de fibres synthétiques (Centre d’activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002).

Si les industries textiles représentent un secteur économique conséquent, elles sont en revanche sévèrement critiquées d’un point de vue environnemental :

- Ces industries ne sont pas énergivores à la base, mais si l’on additionne les consommations des différentes entreprises, les chiffres deviennent importants (European Commission, 2003). Dans le bassin méditerranéen, les factures globales s’expriment en milliers de mégawatheures par an pour certains pays et en millions de mégawatheures par an pour d’autres pays (Centre d’activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002).
- Ces industries sont parmi les plus grandes consommatrices d’eau potable. À titre d’exemple, en Algérie (pendant les années 1998-1999) la quantité la plus importante d’eau consommée par les entreprises du secteur textile provient du réseau public d’approvisionnement en eau, avec un total de 16 029 m<sup>3</sup>/jour (4 808 700 m<sup>3</sup>/an). De plus 2543 m<sup>3</sup>/jour (763 000 m<sup>3</sup>/an) d’eau issue des puits sont également utilisés (Centre d’activités régionales pour la production propre de Barcelone, 2002).
- Les grandes quantités d’eau sont utilisées, entre autre, pour laver et apprêter les fibres dans un traitement préliminaire : Elles seront en fin de cette étape, chargées de déchets de fibres solides et de toute sorte de produits chimiques (Détergents, produits phytosanitaires provenant de l’élevage en cas de fibre animale ou de l’agriculture en cas de fibre végétale...). Les étapes suivantes de teinture et de finissage utilisent, des solutions de sels, de colorants, de surfactants, d’urée, d’agents de complexation... Par la suite, les rejets sont des mélanges hétérogènes de résidus solides, de substances grasses et aqueuses, colorées et souvent malodorantes (European Commission, 2003).

Les enjeux environnementaux sont importants et principalement au niveau des rejets liquides. Les chiffres concernant le seul continent européen sont

particulièrement éloquentes : 108 millions de tonnes d'effluents sont rejetés annuellement par les industries textiles et nécessitent l'extraction de 36 millions de tonnes de produits chimiques et auxiliaires (European Commission, 2003).

Les colorants ne sont pas les produits majoritaires dans la pollution générale causée par les industries textiles (Robinson et al., 2001); mais aux plus faibles doses, leur présence est perceptible et esthétiquement inacceptable. Ces rejets complexes ont des caractéristiques physico-chimiques variables (sur une journée dans une même entreprise et variable également d'une entreprise à une autre) rendant leurs traitements particulièrement compliqués. Le pH peut varier entre 2 et 13, la conductivité, la turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO) peuvent atteindre 120 mS/cm, 200 NTU et 60 kg/m<sup>3</sup> respectivement (Vajnhandl et Volmajer Valh, 2014).

La situation actuelle en Europe montre que les compagnies textiles utilisent de l'eau potable de haute qualité à tous les niveaux de process et déversent communément des eaux usées sans aucun traitement préalable. Les coûts de traitement de ces effluents liquides restent généralement élevés pour les petites et moyennes entreprises, que compte pour l'essentiel le secteur du textile. Un exemple fort éloquent est celui de l'Allemagne, dont 14 entreprises textiles déversent des eaux usées directement dans des rivières, tandis que 113 autres entreprises dirigent leurs rejets liquides vers des stations municipales d'épuration. De plus en ce qui concerne l'Union européenne même, le document de référence "BREF" ou "BAT" (Best Available Techniques) des industries textiles contient plusieurs chapitres relatifs aux meilleures technologies disponibles en matière de production; mais ne donne en revanche que des informations d'ordre général sur le traitement et le recyclage des eaux du secteur textile (Vajnhandl et Volmajer Valh, 2014).

#### **4.2. Colorants textiles : aspects économiques, toxicité et pollution chimique**

Dans les années 1900, les besoins en colorants et pigments de la planète étaient à 85%, satisfaits par l'Allemagne; et à 10% par la Suisse, le Royaume-Uni et la France, réunis (Hunger, 2003). Actuellement la Chine et l'Inde sont les principaux producteurs de colorants. Ces deux pays exportent également vers l'occident des produits de base et des produits intermédiaires dans les synthèses de colorants (Ghaly et al., 2014). Les colorants verraient leur consommation annuelle augmenter de 3%, avec l'Asie en première place (Figure 1). Dans les années 2000, une surproduction de colorants a conduit à une baisse sensible de leurs prix. Cependant, la tendance s'inverse dans les années 2010, suite aux normes environnementales restrictives imposées dans les processus de production en Asie; l'immense challenge étant de réduire pollution et consommation d'énergie ([www.ihs.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html](http://www.ihs.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html)).

La quantité exacte de colorants produits dans le monde n'est pas connue, mais elle est estimée être supérieure à 10 000 tonnes par an. 1 à 2 % de cette quantité sont perdus et donc déversés dans la nature, suite à leur production (Forgacs et al.,

2004). Les industries textiles consomment deux tiers de la production totale des colorants (Rangabhashiyam et al., 2013). Ces industries rejettent des bains de teinture épuisés avec des masses résiduelles variables de colorants, en raison de performances discutables dans la fixation de ces produits. Dans le cas des colorants réactifs, la firme indienne " Kolorjet Chemicals " affiche sur son site internet (<http://www.dyes-pigments.com/textile-dyes.html>), un taux de colorant non fixé, atteignant 50% !

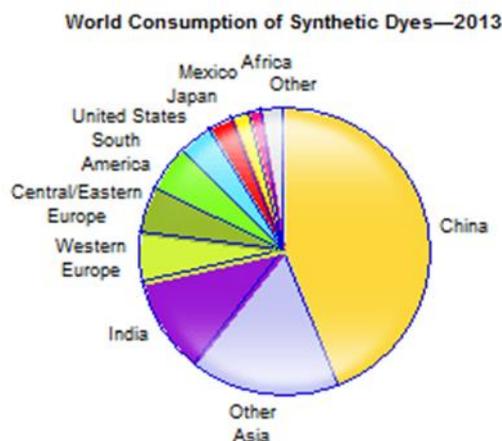


Figure 1 : Répartition de la consommation des colorants de synthèse dans le monde en 2013. ([www.ihs.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html](http://www.ihs.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html)).

La présence de colorants dans les étendues d'eau diminue la pénétration de la lumière du jour, ce qui provoque une diminution de la photosynthèse des algues et autres plantes aquatiques. Les quantités plus faibles d'oxygène dissous, altèrent la qualité de l'eau, d'où des effets toxiques sur les écosystèmes ((Khandare et Govindwar, 2015), (Saratale et al., 2011)).

L'association écologique et toxicologique ETAD des industriels œuvrant dans le domaine des colorants, créée en 1974, a examiné quelques 4000 colorants dont 90% ont révélé un caractère assez inoffensif, avec des doses létales LD<sub>50</sub> supérieures à 2 g/kg. Les valeurs les plus élevées de ces doses sont observées avec des colorants basiques et des colorants directs diazoïques (Anliker, 1979). Une autre étude écotoxicologique menée en Angleterre a montré que plus de 18% des 200 colorants testés induisent l'inhibition significative du potentiel respiratoire de la biomasse aquatique ; tous ces colorants sont basiques (Zaharia et Suteu, 2012).

Les effets mutagènes et cancérigènes de colorants azoïques et en particulier de dérivés aryles sont reportés depuis 1975 (Yahagi et al., 1975). En 1982, l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer (IARC) a déclaré cancérigènes les colorants azoïques dérivés de la benzidine (IARC, 1982). En revanche c'est en 1994 seulement, qu'un premier pays interdit leur emploi. Une liste des arylamines toxiques susceptibles d'être libérées par des tissus teints avec ces colorants, est désormais publiée (OCDE, 2006).

La maladie pulmonaire dite "à Syndrome Ardystill" a causé la mort d'ouvriers du textile, six en Espagne et trois autres à Tlemcen en Algérie, suite à l'inhalation de spray de peinture qu'ils appliquaient aux vêtements (Hoet et al., 1999).

La littérature est abondante en matière de toxicité des colorants et pigments, mais l'existence de milliers de colorants synthétiques avec des activités biologiques différentes, doit nous laisser conscients du peu que nous savons des retombées sur la santé et l'environnement (Forgacs et al., 2004). Rita Kant (2012) résume bien la problématique de la toxicité des colorants: "Color the earth beautiful and kill it with sweet poison."

## 5. Le bleu de méthylène, colorant modèle dans cette étude

Le bleu de méthylène (C.I. Basic Blue 9 ou C.I. 52015), est un colorant de la classe des phénothiazines. Son nom dans la nomenclature systématique est Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium. La représentation en Figure 2, est souvent reportée pour décrire le bleu de méthylène, composé ionique; toutefois la charge n'est pas localisée sur l'atome de soufre. Ce cation à large ensemble d'électrons pi, présente différentes formes de résonance: son coefficient d'extinction moléculaire est élevé et il confère une brillance remarquable aux milieux qu'il colore.

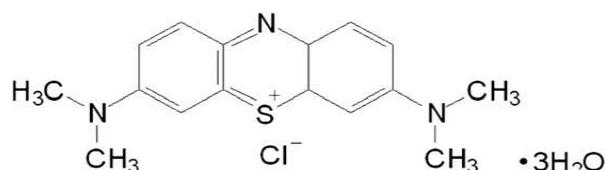


Figure 2 : Une représentation de la molécule de bleu de méthylène tri-hydraté.

Le bleu de méthylène (BM) est le plus ancien produit de synthèse utilisé comme antiseptique en thérapie clinique. Sa première synthèse remonte à 1876, dans une Europe où industries textiles du Royaume-Uni et industries chimiques d'Allemagne sont en plein essor. Des scientifiques comme Robert Koch et Paul Ehrlich, ont alors rapidement exploité son potentiel de colorant histologique pour des observations sous le microscope. En 1891, Ehrlich l'applique avec succès au traitement de la malaria. Grâce à sa propriété de photo sensibilisateur bioactif, il a été un composé phare dans les premières investigations de thérapie photodynamique (Wainwright, 2005). Les recherches menées sur ses activités biologiques ont donné naissance aux nombreux médicaments de la famille des phénothiazines, utilisés comme antihistaminiques et neuroleptiques. Ses effets bénéfiques sont aussi connus dans le traitement de psychoses; et depuis 2008, des investigations sont en sa faveur, comme remède prometteur contre la maladie d'Alzheimer (Oz et al., 2009). La base de données Dynamed évoque des applications antérieures comme principe actif dans le traitement de lithiases et d'infections des voies urinaires. Cette base relate sa prescription dans le traitement de la méthémoglobine.

D'un point de vue toxicologique, BM est plutôt sans danger, à moins de dépassement outrancier des doses prescrites ((Dinis-Ribeiro et Moreira-Dias, 2008),( Oz et al., 2009)). La dose létale LD<sub>50</sub> est estimée à 1180 mg/kg chez le rat (Oz et al., 2009).

Différents papiers scientifiques ((Chen et al., 2011), (Ghaedi et al.2014), (Mahmoud et al., 2012), (Oliveira et al., 2008), (Rafatullah et al., 2010), (Salleh et al., 2011), (Senthil Kumar et al., 2014), (Wang et al., 2008), (Weng et al., 2009), ...) en rapport avec l'élimination du bleu de méthylène, rapportent – souvent en cascade les uns des autres – la dangerosité de ce colorant, qui serait répandu dans les effluents textiles. Cependant, les simples constats suivants ont suscité notre scepticisme : grande solubilité du colorant dans l'eau et grande facilité de nettoyer blouses et paillasse de laboratoire tachées par ce produit. Ainsi, nous avons mené une " pseudo enquête " via internet, auprès de sociétés :

- Fabrikant et/ou faisant offres de produits colorants en bleu.
- Textiles.

Les réponses obtenues indiquent que d'une part les industries du coton (les plus incriminées pour un usage de BM !) ont en réalité, recours à des colorants indigoïdes et que d'autre part, les synthèses de bleu de méthylène visent les secteurs de médecine, de biologie et du papier.

Par ailleurs, " PubChemOPENCHEMISTRYDATABASE " la base américaine de données (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099?from=summary#section=Top>), mentionne que des retombées sur l'environnement sont susceptibles de se produire du fait de la production de bleu de méthylène ou du fait de ses utilisations comme colorant de papier, colorant histologique, intermédiaire chimique, agent thérapeutique, ou colorant cosmétique.

Notre scepticisme à l'égard des assertions décrivant le bleu de méthylène comme colorant répandu dans les industries textiles, est de plus justifié par l'absence de références à consonance économique, citées dans ces travaux.

La référence scientifique avertie des domaines d'application des colorants (Hunger, 2003), indique clairement que les colorants cationiques ne sont pas substantifs des celluloses et y sont appliqués conjointement à des tanins. Des colorations lumineuses et à bas prix de revient sont ainsi obtenues avec les colorants, rhodamine, fushine, auramine et bleu de méthylène ; mais la tenue des couleurs obtenues (en particulier à la lumière), est faible et la méthode de teinture est sans grand intérêt pratique. Les colorants cationiques sont par contre, indiqués pour les fibres synthétiques, à condition de présenter une affinité pour ces fibres et de pouvoir diffuser dans ces fibres. L'aptitude à diffuser est acceptable sur le plan pratique pour des colorants de masse molaire inférieure à 275 g/mol. ; ce seuil est largement dépassé dans le cas du bleu de méthylène, dont la masse molaire est de 319,85 g/mol. De plus, même les cuirs – faisant une jonction entre industries textiles

et industries du vêtement – sont colorés en bleu à l'aide de colorants azines et non thiazines.

En l'absence de données précises sur la production des colorants et sur les destinées précises de ces colorants, nous préférons en matière de bleu de méthylène, adopter une attitude plus timorée, partagée par d'autres chercheurs ((Bulut et Aydin, 2006), (De Oliveira Britto et al., 2010), (Dogan et al., 2008), (Hamdaoui, 2006), (Ponnusami et al., 2008)). Dans ce sens, nous justifions de l'adoption du bleu de méthylène, à titre de colorant modèle, en raison de :

- Sa solubilité importante.
- Son maximum d'absorption (664 nm) non affecté par la concentration, le pH ou la présence de sels.
- Son absence de toxicité (sauf manipulation inappropriée) remarquable.
- La stabilité appréciable de ses solutions (sauf exposition prolongée à une forte lumière).
- " Large consensus " pour le considérer comme un produit de référence pour tester les capacités de sorption des charbons actifs et des produits sorbants en général. De plus, des données sont disponibles sur les dimensions de son cation.
- Son prix raisonnable.

## **B) Rejets liquides – épuration et sorbants déchets**

### **1. Techniques d'épuration des effluents liquides**

Les traitements des effluents liquides sont aussi divers que les types de pollutions auxquelles ils sont censés remédier. Pour convenir d'un procédé global de traitement, il est nécessaire de considérer l'espace requis pour les installations à mettre en œuvre, les contraintes liées à la gestion des déchets résultants, la qualité de l'eau à obtenir en fin de traitement, de même que les capitaux à investir et les prix de revient des opérations de traitement (Bhatnagar et Sillanpää, 2010).

Les indicateurs de pollution des effluents textiles sont les hautes teneurs en sels, les grandes quantités de solides dissous et en suspension, la grande demande chimique en oxygène DCO, la grande demande biologique en oxygène DBO, la présence de métaux lourds, et autres substances nuisibles, de même que la coloration.

Le traitement typique d'un effluent commence par une étape préliminaire dans laquelle différentes fractions rejetées sont regroupées et neutralisées. L'étape primaire suivante comporte sédimentation, flottation et floculation. Dans l'étape dite secondaire, le contenu organique doit être diminué, par voie d'oxydation biologique ; en vue de faciliter les séparations physiques et/ou chimiques ultérieures.

La décoloration est ciblée dans l'étape finale ou tertiaire (Kyzas et al., 2011). Hubbe et al., (2012) passent en revue différents traitements mis en œuvre :

### **1.1. Traitements biologiques**

Ils peuvent utiliser les boues activées de même que les moisissures ligninolytiques.

#### **1.1.1. Boues activées**

Un problème majeur reste celui des substances avec demande en oxygène : l'oxydation de ces substances par des bactéries et autres organismes naturellement présents dans l'eau, résulte dans l'épuisement de l'oxygène dissous, créant des conditions septiques fatales pour la vie aquatique. Les boues activées sont une remédiation à ce problème : des bactéries oxydent les polluants organiques, avant toute décharge dans l'effluent. Dans ce procédé, de grandes quantités d'oxygène sont nécessaires, et de grandes quantités de boues sont générées, suite à la prolifération bactérienne. Ces boues sont séparées par sédimentation, déshydratées, puis sont soit enfouies, soit utilisées dans l'agriculture. Ce traitement biologique aérobie est néanmoins peu efficace sur la composante organique colorée des rejets textiles (Rai et al., 2005) ; la nature xénobiotique des colorants azoïques empêche leur décomposition. Le traitement anaérobie conduit à la coupure de la double liaison N=N, et produit deux nouveaux fragments organiques qui doivent à leur tour être oxydés par traitement aérobie (Smith et al., 2007). Par ailleurs les traitements biologiques nécessitent de vastes étendues ; ils sont contrariés par les fluctuations diurnes et la présence toxique de produits chimiques. Le procédé souffre de manque de flexibilité en termes de design et d'opérations (Kyzas et al., 2013).

#### **1.1.2. Moisissures ligninolytiques**

Dans l'environnement lignocellulosique où ils sont présents, des champignons microscopiques produisent des enzymes extracellulaires qui dégradent la lignine. Ces enzymes se sont avérées capables de dégrader des composés organiques xénobiotiques, dont certains colorants. Toutefois les mécanismes et les produits de dégradation enzymatiques restent à explorer. La pleine exploitation de cette technique reste tributaire du développement de conditions opératoires : en réacteur à échelle convenable et en présence d'autres polluants, dont l'interférence est à déterminer (Kyzas et al., 2013).

### **1.2. Traitements chimiques**

Ils incluent la coagulation chimique, l'oxydation électrochimique et l'oxydation avancée.

#### **1.2.1. Coagulation chimique**

Des sels d'aluminium ou de fer, de même que des produits organiques (polyamines) sont utilisés comme coagulants, pour isoler des colorants dispersables,

des colorants au soufre et des colorants de cuve. Cette technique est moins efficace avec des colorants fortement solubles comme les colorants réactifs. La méthode est fortement impactée par les prix des réactifs de coagulation et contribue à augmenter les masses de boues.

### **1.2.2. Oxydation électrochimique**

Cette méthode efficace, n'est cependant pas utilisée à grande échelle, en raison des coûts d'électricité.

### **1.2.3. Oxydation avancée**

Les procédés coûteux d'oxydation avancée sont basés sur la formation de radicaux libres  $\text{OH}^\cdot$ , grâce à des rayons UV. Ils sont efficaces sur certains colorants réactifs, cationiques, anioniques ou directs, mais ont peu d'effet sur les colorants de cuve.

De façon globale, les traitements chimiques produisent des boues concentrées avec un stockage problématique ; de plus ils peuvent engendrer une pollution chimique secondaire (Kyzas et al., 2013).

## **1.3. Traitements physiques**

### **1.3.1. Procédés membranaires**

Ils incluent la nano-filtration, l'osmose inverse et l'électrodialyse. Leur efficacité est quasi absolue ; mais leur limitation majeure est le coût élevée des membranes à renouveler périodiquement suite aux problèmes de colmatage (Kyzas et al., 2013). Cette méthode non destructible, isole d'un côté de la membrane un retentât – fortement concentré en colorant – qu'il est nécessaire de gérer. Le rapport efficacité/prix est intéressant pour des perméats recyclables (Hubbe et al., 2012).

### **1.3.2. Adsorption et sorption**

L'adsorption est un phénomène exploité depuis la nuit des temps, vers -3750 déjà, égyptiens et sumériens utilisaient le charbon pour extraire cuivre, zinc et étain de leurs minerais et obtenir le bronze. Le terme "*adsorption*" concerne tout phénomène dans lequel une substance donnée (S) s'accumule à l'interface formée par deux phases distinctes (solide-gaz, solide-liquide,...) dont l'une est liquide ou gaz. "*Adsorbat*", désigne la substance S accumulée à l'interface et la distingue d'elle-même, lorsqu'elle est en dehors de l'interface (*adsorbable*). Lorsque S pénètre dans la phase solide, il y a "*absorption*". Le terme "*sorption*" est plus approprié quand les phénomènes d'*absorption* et d'*adsorption* ne sont pas distingués. Selon le phénomène mis en jeu, la phase solide est désignée par "*adsorbant*" ou par "*sorbant*". Le terme unique de "*désorption*" désigne à la fois les phénomènes inverses de l'*adsorption* et de la *sorption*. *Adsorption* et *désorption* conduisent à l'*équilibre d'adsorption*, tandis que *sorption* et *désorption* aboutissent à l'*équilibre*

*de sorption.* L'échange ionique a lieu lorsque le phénomène d'adsorption concerne des espèces ioniques adsorbées en quantités équivalentes à d'autres espèces ioniques désorbées. Si des interactions de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption, celle-ci est désignée par *physisorption*, par contre la formation de liaisons chimiques caractérise la *chimisorption*. Cette dernière se fait uniquement en monocouche, tandis que la physisorption peut se faire en multicouches et est généralement un phénomène réversible et exothermique (Dabrowski, 2001).

Les procédés d'adsorption sont largement employés en raison de leur simple design et de leur facilité d'utilisation. Ils peuvent éliminer considérablement voire totalement, toutes sortes de polluants présents dans toutes sortes d'effluents liquides. Ces procédés ne nécessitent pas de grands investissements et consomment peu d'énergie ; de plus, ils peuvent, contrairement aux procédés biologiques, être appliqués à des polluants (y compris colorants) dont la concentration est faible (Bhatnagar et Sillanpää, 2010). Toutefois les phénomènes de sorption ne sont pas sélectifs et de plus les quantités sorbées augmentent avec les concentrations à l'équilibre de sorption. Pour diminuer les concentrations restantes, pour une même concentration initiale, il est nécessaire d'augmenter les quantités de sorbant. Ce handicap peut être résolu, moyennant une complication de mise en œuvre et une majoration de coût : La sorption ne se fait plus en étape unique en mode "Batch" ; le sorbant est immobilisé dans une colonne traversée à contrecourant par la phase liquide (Hubbe et al., 2012).

## **2. Adsorbants commerciaux appliqués aux effluents textiles colorés**

Différents types de supports solides conventionnels sont disponibles pour le traitement général des eaux et sont applicables dans une pollution aux colorants. Certains sont obtenus à partir de ressources naturelles : les zéolites (aluminosilicates) exploitent l'échange cationique et s'avèrent efficaces pour remédier aux colorants cationiques (Wang et Peng, 2010). Les gels de silice ont une application peu courante aux colorants, en raison de capacités sorbantes limitées (Liu et al., 2015). Les charbons activés sont produits par synthèse industrielle moderne depuis les années 1900-1901. A cette époque ils devaient se substituer au «Noir animal» dans le processus de raffinage des sucres. En 1930 aux USA, ils ont une première application contre le goût et l'odeur développés dans des eaux contaminées. Ils sont obtenus à partir de matières premières organiques, essentiellement bois, anthracite (93 à 97% de carbone), houille (60 à 90 % de carbone), lignite (50 à 60% de carbone), tourbe (moins de 50% de carbone) et coquilles de noix de coco. Les charbons activés sont caractérisés par une structure de graphite amorphe. Leur grande porosité présente un large éventail de tailles allant de crevasses visibles à l'œil nu puis à des macro, méso et micropores. Porosité, surfaces spécifiques hors pairs (600 à 2000 m<sup>2</sup>/g) et fonctions de surface déterminent leurs remarquables propriétés adsorbantes. L'activation des charbons est énergivore, elle se fait en étape unique, entre 200 et 800°C en cas de processus chimique ; tandis que par voie physique, deux étapes sont nécessaires (carbonisation et activation) et les

températures vont de 800 à 1000°C. L'efficacité des charbons activés dépend de la qualité des charbons à la base, et leurs prix augmentent considérablement avec leur qualité. Leur réactivation s'accompagne de pertes de masse non négligeable et, reste économiquement peu rentable. Par ailleurs leur utilisation est problématique avec des substances hydrophiles et ils ne conviennent pas au traitement des colorants dispersés et colorants de cuve (Mohan et al., 2006).

### **3. Sorbants low-cost**

Bien qu'ils soient assez universels, les charbons activés voient des restrictions à leur utilisation en raison de leur cherté. Ces restrictions concernent au premier plan le domaine du traitement des eaux polluées : Dans ce domaine les stratégies adoptées obéissent aux moindres impacts économiques. Ces contraintes ont encouragé la recherche de sorbants économiquement attractifs: Les sorbants "low-cost" (Liu et al., 2015).

Les sorbants "low-cost" sont hétéroclites et peuvent être obtenus à partir de minéraux argileux (Bouberka et al., 2006), de sables (Varlikli et al., 2009), de résidus de cadavres d'élevages (Chen et al., 2011) ; sinon ils sont préparés à partir de diverses matières premières, d'origines bien différentes, mais toutes considérées comme déchets. Ces déchets peuvent être agricoles, forestiers, industriels et même urbains. À la base, le problème commun à ces déchets est un " problème de devenir ".

#### **3.1. Sorbants low-cost d'origine industrielle ou urbaine**

Des sorbants ont été développés à partir de sous-produits industriels ou urbains, certains sont brièvement évoqués ci-dessous, avec quelques applications à l'élimination de colorants.

- ✓ *Les cendres volantes* ont été étudiées en vue de l'élimination de colorants cationiques et anioniques (Janos et al., 2003).
- ✓ *Des déchets de l'industrie sidérurgique* ont été appliqués avec de bons résultats à l'élimination de colorants réactifs (Xue et al., 2009).
- ✓ *Des sous-produits d'engrais* : la production d'engrais engendre des grandes quantités de sous-produits à gestion problématique, et nuisibles à l'environnement. Ainsi, des études d'élimination de colorants ont utilisé des résidus de purins (Mall et al., 2006).
- ✓ *La chitine*, amino-polymère le plus répandu dans la nature, peut être extraite des carapaces de crustacés largement disponibles dans les déchets des industries alimentaires des produits de la pêche (Kyzas et al., 2013).
- ✓ *Les déchets de polissage des cuirs* ont permis la fixation de colorant acide (Sekaran et al., 1995) et une meilleure fixation de bleu de méthylène (Tahiri et al., 2002).

✓ *Les boues des usines de pâtes à papier* sont responsables d'une grande nuisance en raison des quantités considérables et indésirables de boues générées. Ces boues se sont révélées efficaces pour fixer une quantité appréciable de colorant acide (Bhatnagar et al., 2007).

✓ *Des boues d'épuration* séchées, avec ou sans carbonisation, se sont révélées intéressantes pour fixer des colorants (Smith et al., 2009).

### **3.2. Sorbants low-cost lignocellulosiques**

Les déchets agricoles et forestiers sont une matière première potentielle pour la production des charbons activés. Ces déchets sont renouvelables, abondants et biodégradables par nature. Ils peuvent constituer une ressource disponible à proximité, et inépuisable pour des traitements économiques et écologiquement acceptables (eco-friendly), des eaux polluées. Ces produits peuvent être aussi divers que le permet le règne végétal ! Ils contiennent principalement des celluloses, des hémicelluloses, et des lignines. Ces matériaux ont une grande flexibilité à l'usage : ils peuvent être utilisés sous forme de particules de différentes tailles, sous forme de fibres, de filtres et même sous forme de tissus. De tous les sorbants alternatifs aux charbons activés, ils constituent la plus grande part des travaux d'investigation de la part de chercheurs motivés par la minimisation des coûts de traitement de l'eau, en harmonie avec l'environnement. Ils sont les plus promis à une réelle application à l'échelle industrielle (Suteu et al., 2011).

## **4. Rétrospective d'études de sorption de colorants sur des matériaux lignocellulosiques**

Dans ce paragraphe nous présentons un éventail d'exemples de matériaux lignocellulosiques appliqués à la fixation de colorants de différentes classes, à l'exception du bleu de méthylène. C'est au Chapitre III, que les résultats obtenus par d'autres auteurs sur des sorbants lignocellulosiques dans la fixation du bleu de méthylène, sont comparés avec les résultats obtenus au cours de ce travail.

Les **colorants basiques** ont fait l'objet d'études d'élimination sur divers types de sciures de bois. Laasri et al. (2007), ont fixé le colorant Basic Yellow 28 (BY 28 : colorant azarocyanine ) puis le colorant mono-azoïque Basic Red 46 (BR 46 ), sur des sciures de sapin de même que sur des sciures de hêtre. Les sciures de hêtre ont également bien fixé le colorant Basic Blue 86 (BB 86 colorant mono-azoïque) (Dulman et Cucu-Man, 2009). La sciure de bois de margousier a permis à Khatri et Singh (2009) de fixer du vert de malachite, un colorant basique triarylméthine. Ce colorant se fixe aussi sur des pépins de nêfles du Japon (Aksakal et al., 2009). Une plante envahissante, le kudzu, arrachée, séchée et découpée dans sa totalité a permis de fixer trois colorants basiques : Basic Red 22 (BR 22), Basic Yellow 21 (BY 21) et Basic Blue 3 (BB 3) (Allen et al., 2005). Le colorant azoïque Basic Red 46 (BR 46) a été sorbé sur des pommes de pin avec une capacité de 73.5 mg/g (Deniz et al., 2011). La bagasse issue de la canne à sucre a été investie pour l'élimination des colorants Basic Violet 1, Basic Violet 10 et Basic Green 4 (Ho et al., 2005a).

Les exemples de sorbants lignocellulosiques avérés dans l'élimination de **colorants anioniques** ne sont pas moins nombreux. Ainsi, deux indicateurs colorés de pH : rouge Congo (diazotique ; c'est aussi un colorant direct) et orange de méthyle (mono azotique) de même qu'un colorant histologique, le noir amido 10 B (diazotique) sont fixés sur peaux d'orange et de banane (Annadurai et al., 2002). Des coquilles de fruit du pistachier bittim ont été testées sur les colorants Acid Red 183 (AR 183 ; monoazotique) et Acid Green 25 (AG 25 ; anthraquinonique) (Aydin et Baysal, 2006)). 200 mg/g de colorant Acid Blue 25 (AB 25) ont été sorbés sur des peaux de liches (Bhatnagar et Minocha, 2010).

Les peaux d'orange s'avèrent efficaces avec une troisième classe de colorants : les **colorants directs**. En effet, elles ont fixé le colorant diazotique Direct Red 23 (DR 23) de même que le colorant tétra-azotique DR 80 (Arami et al., 2005). Ce dernier colorant a aussi été fixé par des peaux d'amande (Ardejani et al., 2008). La poudre de hêtre a constitué un excellent sorbant pour les colorants directs anioniques : Direct Orange 8 (diazotique), Direct Brown 2 (diazotique) et Direct Orange R (triazotique). Ces colorants ont été largement mieux retenus sur ce sorbant, (capacités multipliées par un facteur de l'ordre de dix) que les colorants anioniques directs : Direct Blue 6 (diazotique), Direct Orange 37 (azotique nitré) et deux autres colorants anioniques triazotiques, Direct Green 26 et Direct Brown 95 (Odochian et al., 2007). Des fibres tissées sont également citées dans la littérature comme sorbant pour des colorants ; dans ce sens le mécanisme de fixation des agents azurants, (considérés comme des produits directs "incolores") sur des toiles de coton blanchi, a été suivi par fluorescence et par potentiel zêta (Stana et al., 1995).

Les **colorants réactifs** ont constitué des sorbats sur différents matériaux lignocellulosiques. Les grignons d'olive ont été investis pour fixer un colorant anionique réactif répandu dans les industries textiles : Reactive Red 198 (Akar et al., 2009). Paille de blé, copeaux de bois et gaines desséchées (spathes foliacées) enveloppant les épis de maïs ont donné des pourcentages de décoloration allant de 70 à 75%, sur des effluents textiles simulés, contenant les colorants réactifs : Cibacron Red, Remazol Navy Blue, Remazol Red, Cibacron Orange, Remazol Golden Yellow, Remazol Blue, Remazol Turquoise Blue et Remazol Black B (Nigam et al., 2000). Du marc de pomme issu d'usines de jus de fruits a fixé de façon satisfaisante, cinq colorants réactifs : Cibacron Yellow C-2R, Cibacron Red C-2G, Cibacron Blue C-R, Remazol Black B et Remazol Red RB (Robinson et al., 2002). De la bagasse issue des industries du sucre a constitué un excellent sorbant pour un colorant réactif phtalocyanine de cuivre : Le colorant Gemazol Turquoise Blue G, (Reactive Blue 21) (Aksu et Isoglu, 2006).

Ainsi, des matériaux lignocellulosiques de diverses origines se sont révélés de bons supports pour fixer des colorants textiles de classes différentes. Hubbe et al. (2012) ont comparé ces performances à celles des charbons activés et à celles de biomasses vivantes, en l'occurrence des champignons, d'une façon fort judicieuse en

reportant les moyennes de capacités de sorption en fonction des classes de colorants. L'histogramme de la Figure 3, ci-dessous est reproduit avec l'autorisation de Martin Hubbe (Auteur pour correspondance de cette publication scientifique).

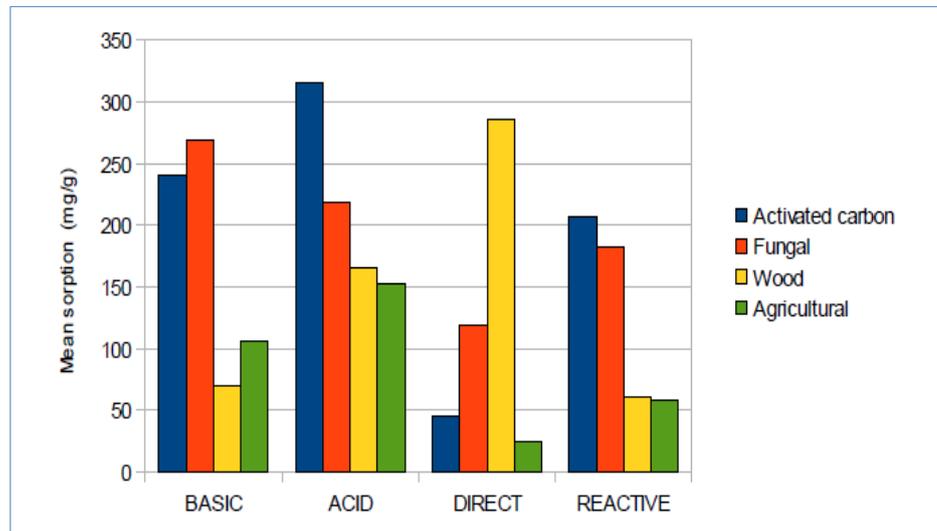


Figure 3 : Moyennes des capacités de sorption pour les quatre classes de colorants les plus répandus. Reproduit depuis BioResources 7(2), 2592-2687 ; avec la permission de Martin Hubbe.

## 5. Facteurs influençant la sorption de colorants sur des sorbants lignocellulosiques

Le phénomène de sorption est sensible à trois types de paramètres relatifs au sorbant, au sorbat et à la solution de ce dernier.

### 5.1. Quantité et caractéristiques de la surface sorbante

Les fonctions de surface améliorent l'attraction de la surface vis-à-vis du sorbable, pour en faire un sorbat. Par ailleurs les sorbants avec plus grande surface spécifique ont de plus grandes chances de fixer le sorbat. De façon générale, la surface de tout sorbant se décline en :

- Surface externe qui peut considérablement augmenter en diminuant la dimension des particules depuis quelques mm à quelques dixièmes de millimètres (dans le cas de sorbants découpés ou hachés) à quelques microns dans le cas des poudres (2 – 100  $\mu$ ).
- Surface interne due à la présence de pores. Ces pores peuvent avoir différentes tailles, formes et profondeurs : Les macropores sont des irrégularités de la surface et dont la taille dépasse 50 nm. Les mésopores ont des tailles entre 2 et 50 nm et contribuent à l'augmentation de l'aire massique ou aire de surface spécifique. Les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm sont plutôt caractéristiques des charbons activés ; ils sont responsables de leur grandes performances et justifient de leurs prix élevés. Toutefois la porosité des matériaux lignocellulosiques est assez

particulière (structure plutôt macroporeuse) : de grands volumes libres sont naturellement présents, dans lesquels les solutions aqueuses peuvent pénétrer pour se mettre au contact des parois cellulaires. Par exemple un pouce cubique ( $2,54^3 \text{ cm}^3 \sim 16,4 \text{ cm}^3$ ) de matériau lignocellulosique, peut présenter une surface spécifique de  $15 \text{ pieds}^2 (\sim 15 \times 30,48^2 \text{ cm}^2 = 13935,5 \text{ cm}^2)$  soit  $\sim 1,4 \text{ m}^2$  au lieu de seulement  $38,7 \text{ cm}^2$  (i.e.  $6 \times 2,54^2 \text{ cm}^2$ ), calculés sur le cube de matière ; par contre cette surface n'est pas augmentée de façon appréciable en faisant des découpages plus fins (Asadi et al., 2008).

Lorsque la dose de sorbant (quantité utilisée pour un même volume de solution) augmente, il est naturel de s'attendre à une décoloration plus importante de la solution, du fait d'une disponibilité accrue de sites de fixation, à condition d'éviter les agrégats entre particules du sorbant. La recherche expérimentale de la dose minimale assurant le maximum de décoloration, permet une utilisation rationnelle du sorbant.

Généralement les sorbants déchets ne sont pas dotés de surfaces spécifiques remarquables et leurs capacités de fixation restent modestes comparées à celles des adsorbants conventionnels commerciaux : Pour améliorer leurs capacités de fixation, des traitements chimiques plus ou moins doux, peuvent se faire avec des solutions d'acides ou de bases minéraux. Ces traitements préalables peuvent être doublement bénéfiques et servir à éliminer des tannins et produits poly-phénoliques présents sur le sorbant lignocellulosique, cela évite tout épanchement coloré lorsque le sorbant est mis au contact d'un milieu aqueux pollué, qu'il est censé traiter (Asadi et al., 2008). D'autres traitements utilisent des réactifs organiques, pour introduire des fonctions de surface (Gong et al., 2008) ; toutefois ces traitements engendrent des frais supplémentaires, de même qu'une pollution annexe.

## **5.2. Propriétés du sorbat**

Tout produit présent dans la solution a d'autant plus de chances d'être fixé à la surface du sorbant, qu'il a moins d'affinité pour le solvant (solubilité moindre). Les chances de fixation augmentent avec le temps de contact de même qu'avec la concentration initiale du soluté. Par contre, une taille importante du sorbat peut être un handicap dans son avancement vers des cavités de taille restreinte. Dans le cas où plusieurs sorbats sont présents, il est logique de s'attendre à une compétition. Par ailleurs, les fonctions chimiques présentes sur le soluté interagissent avec celles du sorbant pour améliorer ou inhiber la fixation.

## **5.3. Propriétés de la solution**

Plusieurs facteurs caractéristiques de la phase liquide en contact du sorbant, peuvent affecter le processus de sorption.

### **5.3.1. Force ionique**

La force ionique d'une solution est un reflet de son écart à l'idéalité, i.e. présence d'interactions entre ions qui la composent. La force ionique peut se traduire par un effet d'écran des ions présents à l'encontre d'un ion du colorant qui doit subir l'attraction de la surface sorbante pour y être fixé ; à cela s'ajoute l'effet, cité ci-dessus, de compétition de sorption entre ions de même signe: Le résultat global attendu serait une moins bonne fixation du colorant, en présence de sels. Toutefois, la solubilité du colorant peut aussi être affectée par la présence de sels. De plus si une diffusion du colorant vers l'intérieur du sorbant n'est pas exclue, celle-ci nécessiterait une mobilité du colorant ; cette mobilité pouvant être positivement impactée par la présence de sels. En plus des sels courants (NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...), l'effluent textile peut contenir des produits surfactants, dont la contribution à la force ionique est importante (Hubbe et al., 2012).

### **5.3.2. Vitesse d'agitation**

L'agitation de la solution permet de véhiculer le colorant vers la surface sorbante, par contre une agitation excessive ne laisserait pas le temps suffisant aux interactions entre sorbable (colorant) et sorbant.

### **5.3.3. pH de la solution**

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale du sorbant : une meilleure sorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs, l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

### **5.3.4. Température**

La température est un paramètre thermodynamique qui influence l'équilibre physico-chimique de sorption. Les matériaux lignocellulosiques fixent généralement les colorants de façon réversible, excluant un phénomène de chimisorption. L'augmentation de la température conduit souvent, à une meilleure fixation traduisible par une plus grande constante d'équilibre. Cette constatation expérimentale constitue un avantage supplémentaire dans l'utilisation des sorbants lignocellulosiques dans le traitement d'effluents textiles colorés dont les températures sont supérieures à l'ambiante, du fait des procédés de teinture. De nombreux auteurs s'accordent à observer qu'une augmentation de la température conduit à une meilleure fixation de colorants textiles appartenant à différentes classes. Ainsi, Deniz et al.(2011) concluent que la sorption du colorant cationique Basic Red 46 sur des pommes de pin est un processus endothermique. Ce caractère endothermique est retrouvé pour la sorption, sur différents matériaux lignocellulosiques, de :

- Colorants cationiques : vert de malachite (Allen et al., 2005), Basic Red 13 (Ho et al., 2005b), violet de méthyle (Ofomaja et Ho, 2008).
- Colorants anioniques : Acid Red 183 et Acid Green 25 (Aydin et Baysal, 2006).
- Colorants réactifs : Reactive Red 198 (Akar et al., 2009), Reactive Red 195 (Aksakal et Uzun, 2010).

Toutefois, d'autres sorbants lignocellulosiques auront fixé de façon exothermique des colorants variés. Ainsi, les racines de roseau à macette (plante poussant aux abords des cours d'eau et étangs) ont légèrement mieux fixé le rouge Congo (colorant anionique), quand la température était plus faible (Hu et al., 2010). Des déchets de moutarde déshuilée ont également fixé le carmin d'indigo, ou Acid Blue 74 (colorant alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et indicateur de pH ; c'est un dérivé sulfite de l'indigo) avec une légère décroissance quand la température a augmenté (Gupta et al., 2010). Le colorant réactif Gemazol Turquoise Blue-G a été sorbé exothermiquement sur la bagasse (Aksu et Isoglu, 2006). Toutefois l'unique étude (dans la limite de nos moyens bibliographiques), relatant de sorption exothermique de colorant cationique (Khatti et Singh, 2009), sur matériau lignocellulosique, nous a semblé discutable : en effet les capacités de sorption de sciure de bois testée vis-à-vis du vert de malachite est de seulement 4,35 mg/g à 25 °C, puis de 4,23 mg/g à 35 °C et de 3,78 mg/g à 45 °C soit à peine, 4 mg/g dans tout le domaine de température...

Dans d'autres études, les conclusions sont plus réservées : Nigam et al. (2000), font remarquer que les capacités de sorption des déchets agricoles qu'ils ont testés, vis-à-vis de colorants réactifs varient peu lorsque la température augmente de 20 °C à 30 °C, puis à 45 °C. Ces auteurs concluent que la température a un effet négligeable sur la sorption. Panda et al. (2009) tirent la même conclusion pour le rouge Congo (colorant acide) et la rhodamine B (colorant basique), sorbés, entre 20 °C et 50 °C, sur des déchets de jute réduits en poudre.

## Références bibliographiques

- Akar, T., Tosuna, I., Kaynak Z., Ozkara, E., Yeni O., Sahina, E.N., Akar., S.T. (2009). An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 1217–1225.
- Aksakal, O., Uzun, H., Kaya, Y. (2009). Application of *Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindley (Loquat) seed biomass as a new biosorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Water Science and Technology* **59(8)**, 1631-1639.
- Aksakal, O., Uzun, H. (2010). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials* **181**, 666–672.
- Aksu, Z., Isoglu, I.A. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 418–430.
- Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A. (2005). Kinetic modelling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**, 101–109.
- Anliker, R., (1979). Ecotoxicology of dyestuffs, a joint effort by industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **3**, 59-74.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **B92**, 263–274.
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S. (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **288**, 371–376.
- Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials* **151**, 730–737.
- Asadi, F., Shariatmadari, H., Mirghaffari, N. (2008). Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 451–458.
- Aydın, H., Baysal, G. (2006). Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination* **196**, 248–259.
- Bhatnagar, A., Minocha, A.K., Jeon, B.H., Park, J. M., Lee, G. (2007). Adsorption of orange G dye on paper mill sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Fresenius Environmental Bulletin* **16**, 99–103.
- Bhatnagar, A., Minocha, A.K. (2010). Assessment of the biosorption characteristics of lychee (*Litchi chinensis*) peel waste for the removal of Acid Blue 25 dye from water. *Environmental Technology* **31(1)**, 97 – 105.

- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal* **157**, 277–296.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z. (2006). Removal of Supranol Yellow 4 GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials* **133**, 154–161.
- Bulut, Y., Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* **194**, 259–267.
- Buser, H.J., Schwarzenbach, D., Petter, W., Ludi, A. (1977). The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic chemistry* **16(11)**, 2704- 2710.
- Centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP) de Barcelone (Espagne). (2002). Plan d'action pour la méditerranée (PAM). Publication intitulée " Prévention de la pollution dans l'industrie textile dans la région méditerranéenne " ([www.cprac.org/docs/textil\\_fr.pdf](http://www.cprac.org/docs/textil_fr.pdf)).
- Chen, H., Zhao, J., Dai, G. (2011). Silkworm exuviae - A new non-conventional and low-cost adsorbent - for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1320–1327.
- Commission consultative des mutations industrielles (CCMI). (2010). Document de travail sur "Les textiles techniques". ([www.eesc.europa.eu](http://www.eesc.europa.eu)).
- Dabrowski A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **93**, 135- 224.
- De Oliveira Brito, S.M., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., De Azevedo, R.P. (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **174**, 84–92.
- Deniz, F., Karaman, S., Saygideger, S.D. (2011). Biosorption of a model basic dye onto *Pinus Brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Desalination* **270**, 199–205.
- Dinis-Ribeiro, M., Moreira-Dias, L. (2008). There is no clinical evidence of consequences after methylene blue chromo endoscopy. *Gastrointestinal Endoscopy* **67(7)**, 1209-1209. (doi:10.1016/j.gie.2007.12.043).
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms. *Water, Air, & Soil Pollution* **192**, 141–153. (doi:10.1007/s11270-008-9641-z)
- Dulman, V., Cucu-Man, S.M. (2009). Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of hazardous materials* **162(2-3)**, 1457 - 1464.
- European Commission. (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference document on best available techniques for the textile industry. (July 2003). ([eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt\\_bref\\_0703.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf))

- Field, M.S., Wilhelm, R.G., Quinlan, J.F., Aley, T.J. (1995). An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. *Environmental monitoring and assessment* **38**, 75 – 97.
- Forgacs E., Cserhati T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* **30**, 953– 971.
- Ghaedi, M., Golestani Nasab, A., Khodadoust, S., Rajabi, M., Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 2317–2324.
- Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V.V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering Process Technology* **5**, 182 – 199. (<http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>)
- Gong, R., Jin, Y., Sun, J., Zhong, K. (2008). Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for removal of basic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments* **76**, 519 – 524.
- Gupta, V. K. Jain, R., Malathi, S., Nayak, A. (2010). Adsorption–desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal. *Journal of Colloid and Interface Science* **348**, 628–633.
- Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials* **B135**, 264–273.
- Ho, Y.S., Chiu, W.T., Wang, C.C. (2005a). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology* **96**, 1285–1291.
- Ho, Y.S., Chiang, T.H., Hsueh, Y.M. (2005b). Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry* **40**, 119–124.
- Hoet, P., Gilissen, L., Leyva, M., Nemery, B., (1999). In vitro cytotoxicity of textile paints components linked to the ‘Ardystil syndrome’. *Toxicological Sciences* **52**, 209–216.
- Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S. (2010). Removal of Congo red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous Materials* **173**, 292–297.
- Hubbe, M., Beck, K.R., O’Neal, G., Sharma, Y.C. (2012). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems. A review. 2. Dyes. *BioResources* **7(2)**, 2592 - 2687.
- Hunger, K. (2003). Industrial Dyes. Chemistry, properties, applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- IARC (1982). Suppl. 4, Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. An updating of the volumes 1 to 29 of IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, 1–292.

- Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research* **37**, 4938–4944.
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science* **4(1)**, 22-26. (<http://dx.doi.org/10.4236/ns.2012.41004>)
- Khandare, R.V., Govindwar, S.P. (2015). Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances* **33(8)**, 1697-1714. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.09.003>)
- Khatti, S.D., Singh, M.K. (2009). Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials* **167**, 1089–1094.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Vassiliou, A.A., Lazaridis, N.K. (2011). Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modelling approach by adsorption onto chitosan. *Chemical Engineering Journal* **168**, 577–585.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K., Bikiaris, D.N. (2013). Decolorization of dyeing wastewater using polymeric absorbents - An overview. Eco-friendly textile Dyeing and finishing. Chapter 7, 181-182. (<http://dx.doi.org/10.5772/52817>).
- Laasri, L., Elamrani, M.K., Cherkaoui, O. (2007). Removal of two cationic dyes from a textile effluent by filtration-adsorption on wood sawdust. *Environmental Science and Pollution Research* **14(4)**, 237 – 240.
- Liu, Y., Li, J., Yang, Y., Li, B. (2015). Facile immobilization of polyaspartate onto silica gels via poly(dopamine) for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Applied Surface Science* **351**, 831–839.
- Mahmoud, D.K., Mohd Salleh, M.A., Abdul Karim, W.A.W., Idris, A., Zainal Abidin, Z. (2012). Batch Adsorption of Basic Dye Using Acid Treated Kenaf Fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **181-182**, 449-457.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M. (2006). Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **278**, 175–187.
- Mohan, D., Charles, U. Pittman, Jr. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 762–811.
- Nigam, P., Armour G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology* **72**, 219-226.

- OCDE. (2005). "Évolution du marché et politiques commerciales", in *Textile et vêtement : Faire face aux mutations*, 150-151. OCDE publishing, Paris. (<http://dx.doi.org/10.1787/9789264018563-5-fr>)
- OCDE. (2006). " Limites visant les amines aromatiques dans les textiles teints avec des colorants azoïques ", in "Les réglementations environnementales et l'accès au marché", 73-85. OCDE publishing, Paris. (<http://dx.doi.org/10.1787/9789264013766-6-fr>.)
- Odochian, L., Dulman, V., Dumitra M., Pui, A. (2007). Study by thermal methods on the materials obtained by dye removal from waste waters with beech flour. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **89**(2), 625–631.
- Ofomaja, A.E., Ho, Y.S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology* **99**, 5411–5417.
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha, S.D.F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* **155**, 507–512.
- Oz, M., Lorke, D.E., Petroianu, G.A. (2009). Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochemical Pharmacology* **78**, 927–932.
- Panda, G.C., Das, S.K., Guha, A.K. (2009). Jute stick powder as a potential biomass for the removal of Congo red and Rhodamine B from their aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 374–379.
- Ponnusami, V., Vikram, S., Srivastava, S.N. (2008). Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 276–286.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashima, R., Ahmad, A. (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 70–80.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C. (2005). Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **35**(3), 219- 238.
- Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **1**, 629–641.
- Roberts, J.D., Caserio, M.C. (1968). *Chimie organique moderne*. Ediscience, Paris.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* **77**, 247-255.

- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. (2002). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research* **36**, 2824–2830.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* **280**, 1–13.
- Saratale, R., Saratale, G., Chang, J., Govindwar, S., (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering* **42**, 138–157.
- Sekaran, G., Shanmugasundaram, K.A., Mariappan, M., Raghvan, K.V. (1995). Utilisation of a solid waste generated in leather industry for removal of dye in aqueous solution. *Indian Journal of Chemical Technology* **2**, 311–316.
- Senthil Kumar, P., Sivaranjane, R., Vinothini, U., Raghavi, M., Rajasekar, K., Ramakrishnan, K. (2014). Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalination and Water Treatment* **52**, 2620–2633.
- Smith, B., O’Neal, G., Boyter, H., Piszczek, J. (2007). Decolorizing textile wastewater by anoxic/aerobic treatment. *Journal of chemical technology and biotechnology* **82**, 16-24.
- Smith, K.M., Fowler, G.D., Pullket, S., Graham, N.J.D. (2009). Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research* **43**, 2569 – 2594.
- Stana, K.K., Pohar, C., Ribitsch V. (1995). Adsorption of whitening agents on cellulose fibers – monitored by streaming potential measurements, calorimetry and fluorescence. *Colloid and Polymer Science* **273(12)**, 1174-1178.
- Suteu, D., Zaharia, C., Malutan, T. (2011) Chapter 8: “Biosorbents based on lignin used in biosorption processes from wastewater treatment” in “Lignin. Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy”, 279-283. Ryan J. Paterson (Ed.), Nova Science Publishers, ISBN 978-1-61122-907-3, New York, U.S.A.
- Tahiri, S., Azzi, M., Messaoudi, A., Albizane, A., Bouhria, M., Younssi, S.A., Mabrou, J. (2002). Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on tanned solid wastes. *The Journal of American Leather Chemists Association* **97**, 261–266.
- Vajnhandl S., Volmajer Valh J. (2014). The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management* **141**, 29-35.
- Varlikli, C., Bekiarib, V., Kus, M., Boduroglu, N., Oner, I., Lianos, P., Lyberatos, G., Icli, S. (2009). Adsorption of dyes on Sahara desert sand. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 27–34.

- Wainwright, M. (2005). The development of phenothiazinium photosensitisers. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2**, 263—272.
- Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **156**, 11–24.
- Wang, X.S. , Zhou, Y., Jiang, Y., Sun, C. (2008) .The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials* **157**, 374–385.
- Weng, C. H., Lin, Y. T., Tzeng, T. W. (2009). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 417–424.
- Xue, Y. , Hou, H., Zhu, S. (2009). Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: isotherm and kinetic study. *Chemical Engineering Journal* **147**, 272–279.
- Yahagi, T., Degawa, M., Seino, Y., Matsushima, T., Nagao, M., Sugimura, T., Hashimoto, Y., (1975). Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives. *Cancer Letters* **1**, 91–96.
- Zaharia, C., Suteu, D. (2012). Chapter 3: "Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents. A critical overview", In "Organic pollutants ten years after the Stockholm convention - Environmental and analytical update ", 67. T. Puzyn, A. Mostrag-Szlichtyng (Eds.), ISBN 978-953-307-924-0, Intech Publisher, Rijeka, Croatia.

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre commence par la description de la plante, dont les tiges mortes sont valorisées comme sorbant. Toutes les opérations allant du ramassage des tiges mortes à la mise en forme finale de la matière sorbante sont décrites. L'origine du bleu de méthylène utilisé est consignée, de même que sont données des indications sur les solutions qui en sont confectionnées. Les moyens physico-chimiques employés dans les différentes caractérisations de sorbant et/ou de soluté sont spécifiés. Ce chapitre contient également les protocoles expérimentaux relatifs aux différentes études réalisées, de :

- Cinétique et d'équilibre de sorption du bleu de méthylène sur les tiges de Scolyme taché.
- Cinétique de désorption du bleu de méthylène depuis le sorbant chargé.
- Modification chimique du sorbant.

#### 1. Le sorbant utilisé

##### 1.1 Présentation et préparation



*Scolymus maculatus L. en fleurs*

Les tiges mortes d'une plante sauvage, envahissante, et annuelle, très commune en Algérie et dans tout le Circum-Méditerranéen, ont constitué la matière première - renouvelable - pour la préparation du sorbant. Cette plante à port de chardons, pousse sur des lieux incultes, surtout argileux, et est couramment appelée Scolyme taché (Spotted golden thistle, en anglais). Le terme "Isri" désigne cette plante dans le langage courant au Maghreb (سنارية أصفر وقوس, au Moyen-Orient) ; tandis que son nom scientifique est *Scolymus maculatus L.* La détermination du nom scientifique a été effectuée, sur la plante cueillie, en fleurs, par le Professeur Bouazza Mohammed du Département de botanique de la Faculté des sciences de la nature et de la vie, de l'Université de Tlemcen ; nous lui en savons beaucoup de gré.

Cette plante fait partie de la famille des Astéracées (ou Composées) caractérisées par un capitule (ensemble de fleurs sans pédoncule). Dans le cas de

*Scolymus maculatus* L. les capitules sessiles ou subsessiles, sont tous terminaux, jaunes et involuqués par trois à cinq bractées supplémentaires à très longues épines rigides. Cette plante peut atteindre, voire dépasser 1 m (selon la pluviométrie) : les tiges épineuses sont rameuses et glabres avec deux à quatre ailes (formées par la décurrence des feuilles). Tiges, feuilles et bractées sont pourvues d'une marge cartilagineuse et blanche (Quézel et Santa, 1963)\*. Le Scolyme taché est en fleurs au mois de mai juin, (voire juillet) et se dessèche ensuite. Notre attention a été attirée par la persistance remarquable des tiges desséchées aux abords des routes, constituant de véritables haies infranchissables.

Pour constituer un stock homogène, nous avons sectionné plusieurs fagots de longues tiges desséchées à l'aide de sécateur, secoué les tiges pour les débarrasser d'un maximum de capitules et de marge. Cette récolte a été effectuée dans la région nord-est de Tlemcen entre Amieur et Bensekrane ; pendant la période de l'automne-hiver 2009-2010. Toute la marge restante a été soigneusement épluchée à l'aide d'un couteau, les tiges ont été ensuite découpées longitudinalement au sécateur, en petites pièces de 1-2 cm. Un léger rinçage à l'eau de robinet a été fait par la suite, pour éliminer d'éventuelles poussières présentes : Les eaux de rinçages étaient restées particulièrement propres. Un séchage à l'étuve vers 80°C, pendant une nuit, a permis de récupérer, ce qui sera désigné dans toute la suite du texte, par "sorbant à l'état brut".

### **1.2 Lavage du sorbant à l'eau distillée**

Il s'agit d'une procédure arbitraire toujours adopté dans notre laboratoire (en vue de constituer une banque de données comparables sur différents sorbants). Ce lavage concerne le sorbant à l'état brut, défini ci-dessus : Pendant 4 heures, 10 grammes de sorbant sont mis au contact de 2 litres d'eau distillée dans un bécher. Une agitation magnétique de 400 tours/minute assure l'immersion du sorbant peu dense (sinon ce dernier flotte en surface) et les échanges avec la phase liquide. La température est maintenue à (25 +/- 1) °C à l'aide d'un bain-marie. Après filtration (au-dessus d'une simple passoire de cuisine), le filtrat recueilli à peine jaunâtre et trouble, est jeté après mesure de pH (Ce dernier a augmenté de quelques dixièmes d'unité par rapport à l'eau distillée utilisée) ; tandis que le sorbant est rincé à l'eau distillée (avec plusieurs jets de pissette, toujours au-dessus de la passoire). Le sorbant est ensuite remis au contact de ~ 250 ml (contenu d'une pissette) d'eau distillée et est agité à 25° C pendant 10 mn. Cette dernière opération se termine par la mesure du pH (qui augmente d'une opération à la suivante) ; elle est reprise 5 à 6 fois jusqu'à retrouver le pH de l'eau distillée dans le filtrat de rinçage.

\* *Quézel, P. et Santa, S. (1963). Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales - Tome 2. CNRS, Paris.*

Les filtrats sont incolores et sans turbidité aucune, dès la deuxième opération. Le sorbant est ensuite étalé dans un grand cristalliseur et porté vers 80 °C dans l'étuve, pendant une nuit. En dépit d'opérations de filtration peu quantitatives, les pertes de masse observées dans ce lavage ne dépassent pas 4 %. Dans la suite du texte, le sorbant ainsi obtenu à partir des tiges de *Scolymus maculatus L.*, sera désigné par SML.

### **1.3 Plage de granulométrie adoptée**

Les morceaux de 1-2 cm de SML sont découpés à l'aide d'un hachoir manuel de cuisine (Zyliss) à lame tournante verticale. Cette méthode a permis de découper en plus fin les tiges à fibres longilignes à la fois dans les deux sens, longitudinal et transversal ; par opposition à un hachoir électrique à lame tournante horizontale qui découpe(ou sépare les fibrilles) d'abord en plus fin dans le sens longitudinal, puis casse les aiguilles fragilisées obtenues, en poudre plus ou moins fine. Les fragments recueillis sont simplement passés entre deux tamis (de cuisine toujours). Nous avons ensuite vérifié que la dimension des particules ainsi tamisées, était comprise entre 0,630 et 2 mm. Toutefois les particules obtenues, au même titre que les fibres des tiges qui leur ont donné naissance, sont longilignes, leur longueur allant de 1 à 5 mm.

Cette plage de taille des particules a été utilisée dans toutes les études de cinétique et d'équilibre de sorption, à l'exception de l'étude de l'effet de taille des particules de sorbant.

## **2. Le colorant utilisé**

Le choix du bleu de méthylène, comme colorant modèle dans les travaux réalisés à l'occasion de cette thèse, a été discuté et justifié dans le chapitre I, au Paragraphe 5 de la partie A.

Le bleu de méthylène BM utilisé, a pour origine la firme RAL (Bordeaux-France). La poudre amorphe et de couleur vert-bouteille sombre, en conditionnement de 100 g, a été utilisée telle quelle. Des solutions mères (dans l'eau distillée) (1 g/L), de 2 litres de volume, ont été confectionnées et conservées à l'abri de la lumière. Ces solutions ont permis de réaliser différentes autres solutions, par dilutions appropriées. Les pesées nécessaires à la préparation des solutions stock ont été faites, à 0.01 mg près sur balance analytique (Sartorius).

## **3. Caractérisations et méthodes physico-chimiques employées**

### **3.1 Contrôle de la taille des particules de sorbant**

Le contrôle de la taille des particules a été réalisé au Département de génie civil de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Tlemcen. Une tamiseuse (Contrelab - France Automatic Sieve Shaker D 403) équipée d'une

batterie de tamis en inox (Contrelab et RMU (Bergamo – Italy)) a été gracieusement mise à notre disposition.

### **3.2 Analyses élémentaires de sorbant**

Ces analyses ont été effectuées à Solaize, par le Service Central d'Analyses de l'Université Claude Bernard – Lyon I – France. Dans la détermination des pourcentages massiques de C, H, N et O, ce Service utilise des appareils fabriqués à partir de composants de base, par ses propres ingénieurs. Le pourcentage en soufre est déterminé sur un système d'analyse élémentaire (LECO SC 144). Pour ces éléments chimiques, des détails de protocoles adoptés sont disponibles en Annexe 1. La microanalyse du sodium est conduite grâce à la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif : ICP-AES ; sur un appareil ICAP de ThermoFischer Scientific avec une précision de 2 %.

### **3.3 Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion totale atténuée : ATR-FTIR, a été réalisée à l'institut universitaire de technologie IUT de Rennes I (France) ; sur un appareil Perkin Elmer Spectrum 100-FTIR, de résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ , et équipé d'un cristal Zn-Se. 10 à 20 additions de spectres ont été nécessaires et suffisantes à l'acquisition des spectres finaux entre  $4000$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode par réflexion totale atténuée a l'avantage d'étudier un échantillon sans l'impacter par une quelconque modification, éventuellement induite par la confection d'une pastille dans le KBr, de la spectroscopie infrarouge traditionnelle. L'appareil est doté d'un logiciel informatique pour tracer les spectres sur place, mais permet également, d'acquérir sur support amovible des fichiers en "extension.dat". Nous avons converti ces derniers en fichiers "Excel" pour tracer et exploiter les spectres.

Cette technique d'analyse a été appliquée au colorant et aux sorbants, avant et après sorption.

### **3.4 Microscopie électronique à balayage : MEB**

Cette méthode de caractérisation a été effectuée par L'Unité GN-MEBA (Groupement National de Microscopie Électronique à Balayage et de Microanalyses - Université de Rennes1, France). L'appareil utilisé est un "Jeol JSM 6301 F SCANNING MICROSCOPE". Avant visualisation au microscope, les échantillons sont apprêtés dans un pulvérisateur cathodique (Ion Splitter JFC-1100). L'Annexe 2 apporte des détails supplémentaires relatifs au MEB.

Cette technique d'analyse a été appliquée aux sorbants avant et après sorption.

### 3.5 Microanalyse électronique couplée au MEB : MEB/EDS

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La résolution spatiale de l'analyse de même que la profondeur analysée sont de l'ordre du  $\mu\text{m}$  ([http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html)).

Cette technique d'analyse a été appliquée (GN/MEBA de Rennes 1) aux sorbants avant et après sorption.

### 3.6 Potentiel d'écoulement et potentiel zêta : point isoélectrique

Les expériences ont été menées sur un zétamètre, ZetaCAD (CAD Instruments – France), sous la direction du Professeur Anthony Szymczyk de l'équipe CIP (Chimie et Ingénierie des Procédés) – UMR-CNRS 6226. Un pH-mètre Crison GLP 21 muni d'électrode de verre combinée et un conductimètre (Crison GLP 31: 08328\_ALELLA) avec cellule de conductivité (Crison S293), ont été utilisés dans les déterminations de pH et de conductivités des solutions d'électrolytes. Les étalons de conductivité à 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et à 1288  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25 °C, étaient d'origine Fisher/Bioblock Scientific (Traçabilité NIST).

La détermination du potentiel zêta  $\zeta$  et par suite du point isoélectrique "*pie*", peut se faire par les méthodes électrocinétiques, dont le potentiel d'écoulement. L'Annexe 3 regroupe les prérequis nécessaires à cette méthode.

Initialement appliquée à la caractérisation de membranes, cette méthode peut également s'appliquer à une phase solide sous forme de grains. C'est la méthode du bouchon poreux, testée pour la première fois dans le laboratoire d'accueil, sur nos produits sorbants ; et avec succès!

Le sorbant finement divisé ( $\sim 1,25$  mm) est trempé dans une solution de KCl  $10^{-3}$  M, durant 1 nuit (pour équilibre). Il est ensuite rempli et bien tassé dans une cuve cylindrique (2,5 cm x 1 cm). L'application d'un gradient de pression, pousse la phase mobile (solution de KCl  $10^{-3}$  M) à travers les cavités formées par les grains. Lorsque la taille des particules est faible, les cavités inter-particulaires sont réduites et la consigne de pression appliquée à une extrémité de la cellule engendre un  $\Delta P$  (entre les 2 extrémités), plus grand. Pour une taille donnée des particules,  $\Delta P$  augmente quand la taille de la cellule augmente. Dans le cas de nos expériences avec une cellule de 2,5 cm de longueur, une pression de 200 mbars de  $\text{N}_2$  a été suffisante.

Les charges présentes dans la partie diffuse de la double couche électrique sont entraînées avec le liquide, le long du plan de cisaillement. Il en résulte un courant d'écoulement  $I$  et une différence de potentiel  $\Delta\phi$ .  $\Delta\phi$  est proportionnelle à  $\Delta p$ . Le potentiel d'écoulement (Streaming Potential) SP, en méthode pulsée, est obtenu par :

$$SP = \left[ \frac{\Delta\phi}{\Delta P} \right]_{I=0} \quad (1)$$

La différence de potentiel  $\Delta\phi$  est mesurée grâce à un millivoltmètre à haute impédance relié à des électrodes d'argent placées de part et d'autre de la cellule.

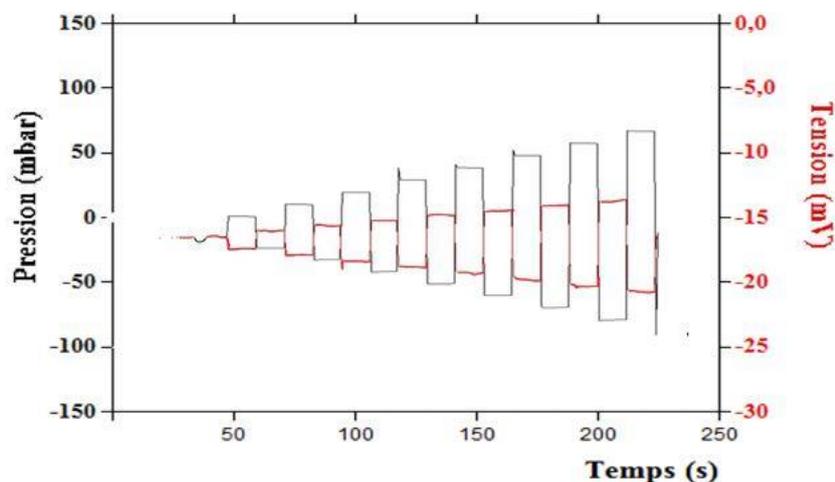


Schéma 1 : Exemple de variations concomitantes, de pression et de différence de potentiel, aux extrémités de la cellule.

Les gradients de pression sont opérés de façon périodique par la machine et avec des amplitudes croissantes (Schéma 1); en inversant à chaque fois le sens de circulation du liquide ( $\Delta P$  appliquée tantôt à une extrémité de la cellule et tantôt à l'autre). (Voir photo du zétamètre et commentaire en Annexe 3)

Un système de traitement des données, reporte automatiquement les variations linéaires de  $\Delta\phi$  en fonction de  $\Delta P$ , puis affiche le coefficient de la droite obtenue : c'est-à-dire la valeur du potentiel d'écoulement : SP. SP est toujours de même signe que la charge portée par la surface (droite croissante pour surface chargée positivement et décroissante pour surface chargée négativement). La relation de Helmholtz-Smolukowsky ci-après, relie SP et  $\zeta$ .

$$SP = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\mu \lambda_0} \zeta \quad (2)$$

$\varepsilon_0$  : Permittivité du vide

$\mu$  : Viscosité dynamique de la solution ; assimilée au solvant

$\varepsilon_r$  : Constante diélectrique de l'eau.

$\lambda_0$  : Conductivité de la solution.

Dans une opération que l'on peut qualifier d'unitaire, la phase liquide utilisée (KCl  $10^{-3}$  M ; pH préalablement corrigé avec KOH 0,1 M ou HCl 0,1 M) est introduite en parties égales dans les 2 cuves du zétamètre (Voir annexe 4). Lorsque la pression maximale est atteinte et que l'opération unitaire est terminée, les 2 cuves

sont vidées dans un bécher, puis conductivité, température de même que pH sont mesurés.

La première opération "unitaire" se fait à  $\text{pH} = 3$ . Les suivantes utilisent la même phase liquide mais après correction de pH à valeur supérieure, à l'aide de KOH. En raison des électrodes d'argent, on ne doit pas dépasser  $\text{pH}=8$ .

Lorsque l'on balaye le domaine de pH précédent, on obtient à chaque valeur de pH, une valeur correspondante de pente : SP. La valeur relevée de la température permet de corriger la viscosité dynamique  $\mu$ . De plus, la conductivité de la solution est disponible et l'on peut ainsi ; à toute valeur de pH de la phase mobile, calculer le potentiel zêta  $\zeta$  déduit de l'équation précédente de Helmholtz-Smolukowsky.

Pour un sorbant donnée et pour chaque valeur de pH, les variations de ddp en fonction des pressions, ont été enregistrées au moins trois fois de suite, en vue de calcul postérieur de moyenne de SP. L'ensemble des données a été recopié en fichiers.dat reconvertis en fichiers Excell.

### **3.7 Point de charge nulle**

La méthode d'addition de sel a pour objet de déterminer le pH de solution aqueuse, induisant une charge globale nulle de la surface du sorbant. Dans une série de piluliers en plastique, le pH de 50 mL de KOH  $10^{-3}$  M est ajusté à l'aide de HCl ou KOH 0,1 N. Les lectures de pH sont faites à 25 °C sur pH-mètre Crison GLP 21. Dans chaque pilulier, 1 gramme de sorbant est immergé sous agitation, pendant 36 heures et à 25 °C ; puis mesure du pH final.

Le pH correspondant à l'égalité entre pH final et pH initial (ou  $\Delta\text{pH} = 0$ ), est désigné par point de charge nulle, *pcn* : C'est le pH correspondant à l'égalité entre nombre de charges positives et nombre de charges négatives apparaissant à la surface d'un solide au contact d'une phase liquide polaire.

### **3.8 Surface spécifique : méthode BET (11 points)**

Les mesures de surface spécifique de sorbants ont été effectuées, sur un appareil Micromeritics Flowsorb II 2300, de l'équipe "Verres et Céramiques" de l'UMR-CNRS 6226 de l'université de Rennes 1 (France). Nous en savons beaucoup de gré au Professeur Odile Merdrignac-Connanec pour nous avoir accueillies et consacré de son précieux temps.

Le principe de la méthode - basée sur l'application du modèle BET à une isotherme de type II - consiste dans la mise en contact d'une quantité connue d'azote avec une quantité d'adsorbant (dégazé au préalable, à masse constante). L'opération a lieu dans une enceinte dont on connaît exactement le volume, et dans laquelle la température est maintenue constante et égale à la température de liquéfaction de l'azote (77,30 K). Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface du solide, puis une partie du film liquide se désorbe. Dès que l'équilibre d'adsorption est atteint, la variation de pression est mesurée. La différence entre les quantités

d'azote en phase gazeuse avant et après adsorption représente la quantité adsorbée par le solide. Les isothermes à 77,30 K, sont obtenues par la mesure des volumes adsorbés à l'équilibre, pour des valeurs de pression d'azote croissantes. La pression est progressivement augmentée sans atteindre la pression de vapeur saturante pour laquelle la quantité adsorbée serait infinie et la condensation aurait lieu.

Dans le cas particulier du présent travail, le dégazage a duré 48 heures, sous vide partiel et à 125 °C. Ce traitement a été envisagé en vue de débarrasser le solide non seulement de toute trace d'air, ou d'autres gaz fixés sur sa surface, mais aussi et surtout de l'humidité excessive suspectée en raison de son origine biologique.

Le calcul de la surface spécifique se fait par la transformée de l'équation de BET :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[ \frac{C-1}{CV_m} \right] \left[ \frac{P}{P_0} \right] \quad (3)$$

- $P$  : Pression d'azote à l'équilibre     $C$  : Constante  
 $P_0$  : Pression de vapeur saturante d'azote     $V_m$  : Capacité de la monocouche (exprimée en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) CNTP  
 $V$  : Volume adsorbé d'azote (exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) CNTP

Le tracé des variations de  $\frac{P}{V(P_0-P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  conduit à une droite ayant pour ordonnée à l'origine,  $\frac{1}{CV_m}$  et pour pente,  $\left[ \frac{C-1}{CV_m} \right]$ . Cette droite est effectivement obtenue à condition que :

$$0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35 \quad (4)$$

Par suite, le volume gazeux recouvrant totalement et en monocouche, la surface d'1g de solide ; est calculé par :

$$V_m = \frac{1}{\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine}} \quad (5)$$

Si l'on assimile la monocouche à une juxtaposition de molécules d'azote, serrées les unes contre les autres, et de section  $\sigma$  ; alors la surface spécifique  $S_p$  est :

$$S_p = \sigma * N_m . \text{ Avec } N_m : \text{Nombre de molécules dans } V_m$$

$$\text{C'est-à-dire : } N_m = \frac{N_{\text{Avogadro}} V_m}{V_M}$$

et par suite :

$$S_p = \sigma \frac{N_{Avogadro} V_m}{V_M} \quad (6)$$

$\sigma$ :	La valeur de $0.1620 \text{ \AA}^2$ , est généralement admise pour la section $\sigma$ d'une molécule d'azote à 77.30 K	$V_m$ :	Volume de la monocouche (relatif à 1g) aux CNTP
$N_{Avogadro}$ :	Nombre d'Avogadro	$V_M$ :	volume molaire aux CNTP

### 3.9 Spectroscopie visible

Dans la partie majeure des travaux de cette thèse, un spectrophotomètre HACH LANGE DR 5000 (faisceau unique) a permis les déterminations de concentrations de solutions de bleu de méthylène à 664 nm. Avant l'acquisition de ce spectrophotomètre les lectures ont été faites sur un spectrophotomètre à double faisceau : Unicam UV500 (Spectronic Unicam). Cet appareil a été mis à notre disposition par le Professeur Yahia Harek responsable du Laboratoire "Electrochimie et Corrosion" de la Faculté des sciences de l'Université de Tlemcen : nous l'en remercions vivement.

Pour toutes les lectures d'absorbance nous avons utilisé des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur (plus commodes à nettoyer). Les courbes d'étalonnage – Absorbance en fonction de concentration en BM de solutions étalons (fraîchement préparées) – ont été quotidiennement établies. Les équations des droites de tendance ( $R^2$  voisin de 1) ont servi à traduire les absorbances de solutions de BM en concentrations. En cas d'absorbance dépassant le domaine de linéarité de réponse, des dilutions appropriées ont été effectuées.

Avant d'appliquer cette méthode au suivi des cinétiques et isothermes de sorption, nous avons d'abord vérifié sa pertinence sur des solutions de concentrations connues. Les tests de vérification de concentration connue de BM par lecture d'absorbance, ont été positifs ; de plus la reproductibilité des lectures d'absorbance s'est avérée tout à fait satisfaisante sur une large gamme de concentrations de solutions de BM. Aucune diminution dans la corrélation entre valeurs attendues et calculées n'a été constatée en passant de l'appareil double faisceau à l'appareil simple faisceau. Ces résultats positifs nous ont confortés dans l'adoption de la spectroscopie visible comme outil de détermination des concentrations de BM pour la suite du travail.

## 4. Équilibres et cinétiques de sorption : protocoles expérimentaux

L'ensemble des études d'équilibre et de cinétique de sorption a été réalisé en mode batch.

#### 4.1 Cinétiques de sorption

Les études de cinétique de sorption ont examiné l'influence des divers paramètres classiques ; les valeurs sont résumées dans le Tableau 1. La succession des paramètres dans ce tableau respecte la chronologie adoptée dans les investigations.

Tableau 1 : Paramètres examinés dans l'étude de cinétique de sorption de BM sur SML

Paramètre	Valeurs du paramètre		Unité du paramètre
Vitesse d'agitation	200, 400, 500, 600		rpm
Dose de sorbant	0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 et 4		g/L
Concentration initiale de BM	50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600 et 680		mg/L
Taille des particules	>3,15 ; [3,15 – 2,5 [ ; [2,5– 2,0 [ ; [2,0– 1,60 [ ; [1,60 – 1,25 [ et [1,25 -,0,630 [		mm
pH initial de la solution de BM (avant addition de sorbant)	Ajusté avec HCl (0,1 – 1) M	2 ; 3 et 4	
	Naturel	4.45	
	Ajusté avec NaOH (0,1 – 1) M	5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 et 11	
Quantité de NaCl ajoutée	0,25 ; 0,5 ; 1 et 2		g/L
Température	15 ; 25 ; 35 et 45		°C

Les expériences menées ont suivi dans l'ordre, les étapes ci-après :

- 1 litre de solution (dans l'eau distillée) de BM de concentration initiale  $C_0$  est préparé par dilution appropriée de la solution mère à 1 g/L. La valeur adoptée pour  $C_0$  est de 100 mg/L, sauf dans l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant. Le contenu de la fiole est transvasé aussi quantitativement que possible par écoulement sur la paroi d'un bécher forme haute de 1 L. Le bécher est introduit dans un bain-marie placé au-dessus d'une plaque assurant agitation magnétique, et chauffage (si nécessaire). Dans l'étude de tous les paramètres (sauf effet de l'agitation), le contenu du bécher est maintenu sous agitation à 400 rpm (rotations par minute). La température (suivie à l'aide de thermomètre immergé en continu) est maintenue à (25 +/- 1) °C ; sauf dans l'étude de l'influence de la température. Le pH de la solution est mesuré à l'aide de pH-mètre Hanna (quotidiennement étalonné) muni d'électrode combinée de verre. En général, le pH de la solution de BM n'est pas ajusté, à l'exception de l'étude de l'effet du pH initial.

- Au préalable, des masses de sorbant sont pesées dans des piluliers sur balance semi-analytique (Pioneer<sup>TM</sup> PA413 Ohaus). Sauf dans l'étude de l'effet de la

dose de sorbant, ces masses sont de 1 gramme. Par ailleurs et comme précisé au Paragraphe 1.3 de ce chapitre, la taille des particules de sorbant est comprise entre 0,630 et 2 mm, pour l'ensemble des cinétiques de sorption à l'exception des expériences portant sur l'effet de taille des particules de sorbant.

- Prélèvement de 2 échantillons de la solution de BM pour calcul de  $C_0$  à partir d'absorbance.

- Uniquement dans le cas de l'étude de l'influence du sel ajouté, une quantité préalablement pesée de NaCl a été rajoutée.

- Immersion du sorbant (temps = zéro).

- Prélèvements d'échantillon à temps espacés adéquats pour le suivi des absorbances (et concentrations) en diminution de la phase liquide de BM ; jusqu'à constat d'équilibre. Avant chaque prélèvement, l'électrode du pH-mètre est immergée à nouveau pour synchroniser la lecture du pH avec le prélèvement. Dans les deux premières heures de l'étude cinétique les prélèvements sont opérés après 5 ; 10 ; 25 ; 40 ; 60 ; 90 et 120 mn ; puis au bout de chaque heure au-delà.

Toutes ces expériences ont été réalisées en double voire en triple. Chaque grandeur déterminée est ainsi la moyenne des grandeurs correspondantes déterminées pour chaque expérience. La différence entre les grandeurs de chaque expérience représente l'erreur sur la grandeur moyenne considérée.

#### **4.2 Isothermes de sorption**

Les expériences en double voire en triple, nécessaires à l'établissement des isothermes de sorption, ont été effectuées après la détermination des temps d'équilibre par les études cinétiques. Les étapes successives suivantes ont été suivies :

- Introduction successive de 0,250 L de solution de BM de concentration initiale  $C_0$  dans une batterie d'erlenmeyers de 250 mL munis chacun de barreau aimanté.  $C_0$  a varié d'un récipient à l'autre dans le domaine 20 – 700 mg/L. Toute valeur de  $C_0$  a été reproduite dans 2, voire 3 erlenmeyers.

- Répartition des erlenmeyers dans des bains-marie disposés au-dessus de plaques d'agitation (400 rpm) et chauffage si nécessaire pour y maintenir une température de (25 +/- 1) °C.

- Relevé des valeurs de pH initial.

- 2 prélèvements sur chaque récipient en vue de lecture d'absorbance et déduction de moyenne de concentration initiale  $C_0$ .

- Addition de 0,250 g de sorbant dans chaque erlenmeyer (des masses de 0,250 g de sorbant ont été préalablement pesées dans une série de piluliers).

- Maintien de l'agitation et de la température pendant 30 heures (temps largement supérieur au temps requis pour atteindre l'équilibre de sorption).

- Relevé des valeurs de pH final.

- 2 prélèvements sur chaque récipient en vue de lecture d'absorbance et déduction de moyenne de concentration à l'équilibre  $C_e$ .

- Lorsque l'allure de l'isotherme obtenue l'a exigé, des valeurs supplémentaires de  $C_0$  ont été rajoutées pour un meilleur tracé (surtout dans la branche à forte pente).

## 5. Préparation des sorbants modifiés

### 5.1 Réactifs employés

Les modifications de sorbant, ont utilisé :

➤ Des solutions aqueuses (eau distillée)  $10^{-1}$  N et 1 N des acides : chlorhydrique, nitrique, sulfurique et citrique. Ces solutions ont été préparées par :

✓ Dilutions appropriées à partir de solutions concentrées :

• Acide nitrique (Fluka , 65% ,  $d = 1,40$ )

• Acide sulfurique (Riedel De Häen 96%,  $d = 1,83$ )

• Acide chlorhydrique (Riedel De Häen 32 %,  $d = 1,16$ )

✓ Dissolution de masses appropriées d'acide citrique (Riedel De Häen , monohydrate, extra pur).

➤ Des solutions  $\sim 10^{-3}$  N,  $10^{-2}$  N et  $10^{-1}$  N de soude préparées dans l'eau distillée, à partir de masses appropriées de pastilles d'origine Merck.

### 5.2 Mode opératoire global

Le matériau de base ayant servi à la préparation des sorbants modifiés est le produit désigné par "sorbant à l'état brut" dans le Paragraphe 1.1 en tête de ce Chapitre. Pour opérer les modifications de sorbant, il a été envisagé l'action de solutions aqueuses à différentes concentrations, de soude et d'acides. Ces acides sont : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide citrique.

Les protocoles opératoires suivis dans la préparation des sorbants modifiés sont une reproduction du protocole suivi dans le lavage ayant abouti au sorbant désigné par SML au paragraphe 1.2 : les deux litres d'eau distillée contactés avec

10 g de sorbant à l'état brut, sont remplacés par deux litres de solution (dans l'eau distillée) de soude ou de l'un des acides cités ci-dessus. C'est encore l'agitation qui force l'immersion du sorbant peu dense, dans ces solutions acides ou basiques. Au bout de quatre heures de contact, le sorbant est filtré et le filtrat est écarté après mesure du pH. Les mêmes opérations de rinçage à l'eau distillée que celles décrites dans le protocole d'obtention de SML, sont reconduites mais avec deux variantes :

- i. Rinçages répétés jusqu'à disparition de coloration dans le filtrat de rinçage. Le pH (du filtrat de rinçage) n'a pas encore atteint la valeur du pH de l'eau distillée utilisée. Cette démarche a pour objectif de rationaliser les quantités d'eau consommées pour mettre au point un sorbant destiné à un futur recyclage d'eau.
- ii. Rinçages répétés jusqu'à disparition de couleur et obtention du pH de l'eau distillée sur les derniers filtrats de rinçage.

Les mises au point de ce mode opératoire ont porté essentiellement, sur les concentrations des solutions d'acides et de bases et sur les rinçages finaux ; elles seront abordées au Chapitre V.

## **6. Expériences de désorption**

Dans un premier temps, les expériences de désorption ont eu pour objectif le suivi de cinétique de désorption dans différents éluants. La concentration de l'éluant retenu a été optimisée ; puis l'effet de la dose du sorbant chargé de colorant a été étudié dans cet éluant pris à sa concentration optimale.

Préalablement à toute cinétique de désorption, il a été préparé un stock (régulièrement enrichi) d'échantillons de 1 g de SML contacté durant 30 h avec 1 L de BM à 100 mg/L, à (25 +/- 1) °C et sous 400 rpm. Après 30 h, le sorbant chargé de colorant : SML-BM est quantitativement filtré sur verre fritté G3 et rincé à l'aide de quelques jets de pissette d'eau distillée. Le verre fritté garni de SML-BM est porté à l'étuve (~ 80 °C). Le produit sec est conservé dans un pilulier. Lorsqu'il a été nécessaire d'utiliser 0,5 g de sorbant, l'opération précédente a été réalisée avec 0,5 g de SML dans 0.5 L de BM à 100 mg/L. Les lectures d'absorbance avant et après contact entre sorbant et colorant ont permis de déduire les quantités de colorant sorbées sur chaque échantillon.

Toutes les expériences de désorption ont été réalisées en double (au moins) pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Une nouvelle conception de désorption a été élaborée et sera exposée dans le Chapitre V.

### **6.1 Éluants testés**

La nature acide des éluants testés a été suggérée par les résultats de l'effet initial de pH. L'eau distillée ayant un pH légèrement acide a été testée en premier. La suite de cette étude a considéré les éluants suivants, préparés avec les produits commerciaux du Paragraphe 5.1 :

- ✓ Acide chlorhydrique  $10^{-1}$  N,  $10^{-2}$  N et  $10^{-3}$  N.
- ✓ Acide sulfurique  $10^{-1}$  N et  $10^{-2}$  N.
- ✓ Acide nitrique  $10^{-1}$  N.
- ✓ Acide citrique  $10^{-1}$  N.
- ✓ Soude  $10^{-1}$  N et  $10^{-2}$  N.

### **6.2 Protocole des cinétiques de désorption**

Dans un bécher de forme haute (placé dans un bain-marie), 1 L d'éluant est maintenu à  $(25 \pm 1)$  °C et sous agitation magnétique (400 rpm) ; puis immersion de SML-BM : la dose est généralement de 1 g/L, mais varie entre 0,5 et 5 g/L dans l'étude de l'influence de la dose. Des lectures éventuelles de pH et des prélèvements de prises d'essais, pour lecture d'absorbances, ont été faits à 0, 10, 25, 40, 60, 90, 120 mn puis toutes les heures ; jusqu'à équilibre.

## CHAPITRE III

### CHARDONS LAVÉS À L'EAU DISTILLÉE : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre reporte et discute l'ensemble des résultats expérimentaux en rapport avec le matériau sorbant noté SML, obtenu à l'issue du lavage à l'eau distillée. Les grandes lignes du chapitre sont :

- Les caractérisations physico-chimiques présentées en premier lieu, concernent le sorbant avant puis après, sorption du bleu de méthylène.
- Résultats expérimentaux relatifs à la cinétique de sorption de BM sur SML.
- Résultats expérimentaux relatifs aux équilibres de sorption de BM sur SML.
- Comparaisons des capacités de sorption de BM par SML, aux résultats de la littérature relatifs à la sorption de BM sur d'autres sorbants lignocellulosiques.

#### **1. Caractérisations du sorbant SML**

L'ensemble des caractérisations ci-après, concerne le sorbant SML avant sorption du bleu de méthylène.

##### **1.1 Analyse élémentaire**

Les résultats de l'analyse élémentaire de SML sont résumés dans le Tableau 1. La composition centésimale de SML est révélée, typique de matériau lignocellulosique et recoupe les résultats généralement cités par d'autres auteurs ((Bulut et Aydın, 2006.), (Aydın et Baysal, 2006), (Benaïssa et Boumediene 2012.)). Le matériau contient une quantité très faible d'azote et de soufre.

##### **1.2 Tailles des particules et répartition**

Lors de la détermination sur la tamiseuse vibrante, des dimensions de particules (celles-ci ont été préalablement isolées entre les deux "tamis couscous"), nous avons utilisé les tamis caractérisés par les dimensions de treillis suivantes : 2,5 ; 2,0 ; 1,6 et 0,630 mm. Les tamis 2,5 et 2,0 mm, n'ont retenu aucune masse de sorbant ; tandis que le plus fin n'a laissé passer aucune masse de sorbant. Les particules longilignes examinées sont ainsi caractérisées par une longueur comprise entre 1 et 5 mm et une largeur-épaisseur allant de 0,630 à 2 mm. La répartition des granulométries est résumée dans le Tableau 2. Par suite, la classe prépondérante présente des particules de (1 – 5) mm x (1,60 – 2,0) mm.

Tableau 1: Composition élémentaire (en pourcentage massique) de SML.

C	H	N	O	S
44,42 %	5,97 %	< 0,30 %	42,81 %	< 0,30 %

Tableau 2: Classes de granulométrie et leur répartition dans le cas de SML utilisé dans toutes les études d'équilibre et de cinétique de sorption de BM par SML.

Dimensions des particules (mm) <sup>-1</sup>	Pourcentage massique dans le mélange de travail	Dimensions moyennes (mm) <sup>-1</sup>
2,0 ≥ dp > 1,60	59,6 %	1,80
1,60 ≥ dp > 1,25	18,5 %	1,42
1,25 ≥ dp > 0,630	21,9 %	0,94

### 1.3 Point isoélectrique : pie

C'est la valeur de pH d'une solution donnée d'électrolyte, qui est responsable de l'apparition d'une charge globale nulle au niveau du plan d'Helmoltz interne (Annexe 3 du Chapitre II). La courbe de la Figure 1 permet de déduire, par extrapolation,  $pie \approx 2,6$ .

Par ailleurs, dans tout le domaine de pH considéré, les valeurs de potentiel  $\zeta$  sont négatives et par suite, permettent de déduire que l'interface – entre le sorbant (avec ions éventuellement adsorbés) et la solution de contact – est chargée négativement. Cette charge négative apparaît nettement au-delà de  $pH = 2,8$  et augmente (en valeur absolue) à mesure que le pH de la solution de contact augmente. Un plateau est atteint vers  $pH = 5$ .

Ainsi, les solutions de BM utilisées sans aucun ajustement de pH, ont induit des charges globales négatives à la surface de SML. Ces charges ont été favorables à la sorption des cations du colorant.

### 1.4 Point de charge nulle : pcn

Les résultats de la méthode d'addition de sel pour la détermination du point de charge nulle pcn sont représentés sur la courbe de la Figure 2. La valeur de pcn, vers  $pH = 2,2$ , est obtenue par lecture de l'abscisse (pH) du point de concours (par

extrapolation) de la courbe expérimentale  $pH_{\text{final}} = f(pH_{\text{initial}})$ , avec la droite d'équation :  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ .

Ainsi, les résultats confrontés de mesures de potentiel zêta et de la méthode d'addition de sels indiquent des valeurs sensiblement égales de  $p_i$  et  $p_{cn}$ . Ce constat permet d'écarter toute sorption spécifique des cations  $K^+$  à la surface de SML (Mullet et al., 1999).

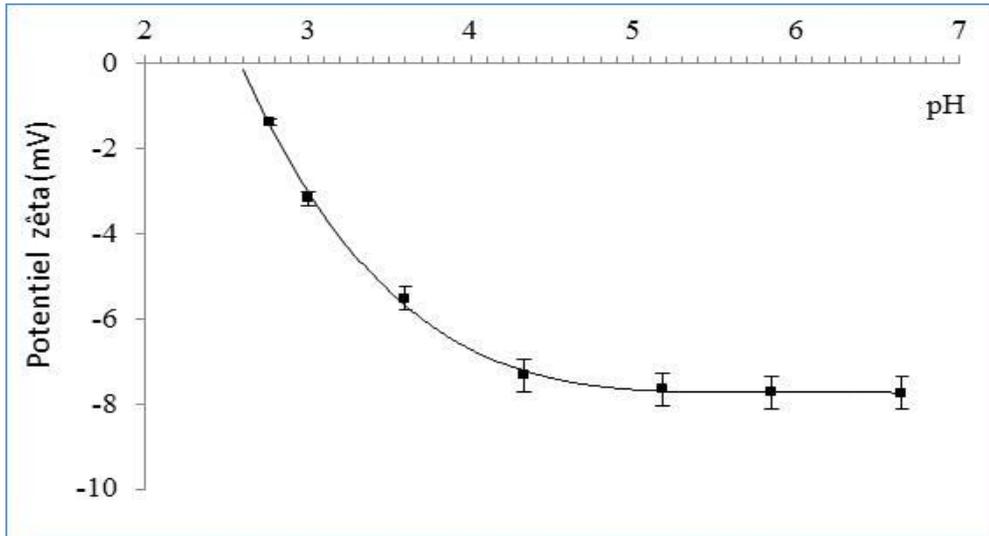


Figure 1: Variations du potentiel zêta en fonction du pH de solution  $KCl 10^{-3} M$  au contact de SML.

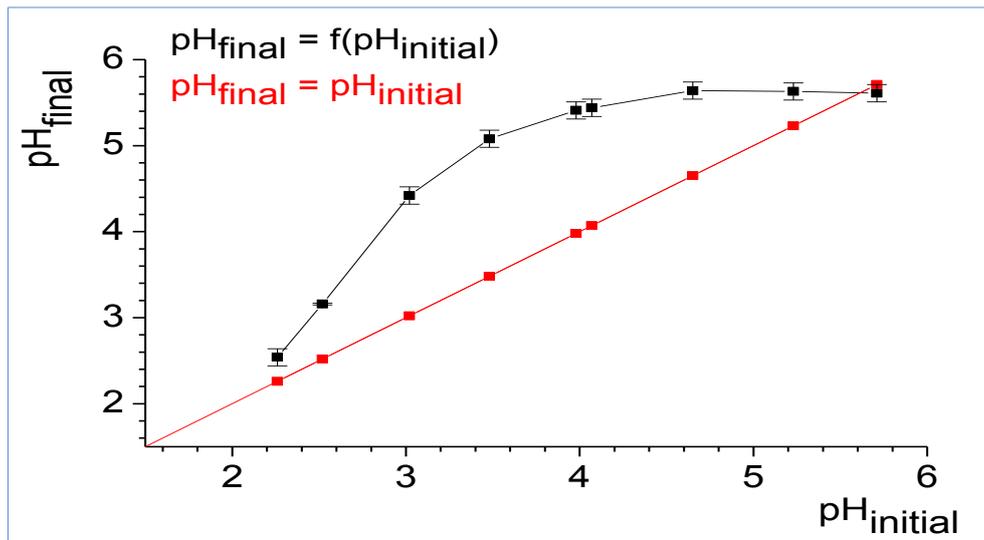


Figure 2: Variations de  $pH_{\text{final}}$  en fonction de  $pH_{\text{initial}}$ , après immersion durant 30 h de 1 g de SML dans 50 mL de  $KCl 10^{-3} M$ .  $T = 25 \text{ }^{\circ}C$  et vitesse d'agitation = 400 rpm.

### 1.5 Surface BET

Dans l'intervalle de pressions réduites vérifiant :  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , l'équation de la droite BET ( $R^2 = 0,99963$ ) a permis de déduire le volume de la monocouche  $V_m = 0,358 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La valeur obtenue pour la surface spécifique BET est :

$$S_p = 1,6 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cette valeur faible de surface spécifique BET, est caractéristique de matériau lignocellulosique (Pavan et al., 2014). Elle reste d'une part plus importante que  $0,67 \text{ m}^2/\text{g}$  mesurée sur la balle issue du battage de blé et pour des particules de taille plus faible ( $< 0,6 \text{ mm}$ ) par Bulut et al. (2006) ; mais d'autre part bien inférieure aux valeurs respectives de  $20,6$  et  $23,5 \text{ m}^2/\text{g}$  relatives à des peaux d'orange et de banane, dont les tailles de particules sont inférieures à  $5 \text{ mm}$  (Annadurāi et al., 2002). Une valeur de  $5,24 \text{ m}^2/\text{g}$  a été mesurée sur des feuilles d'ananas, mais celles-ci avaient été préalablement réduites en poudre de taille inférieure à  $75 \mu\text{m}$  (Weng et al., 2009).

### 1.6 MEB et MEB/EDS

Plusieurs photographies ont été enregistrées pendant les observations au MEB, sur différentes zones visualisées et avec différents grossissements. Toutes les observations sur les différents fragments de chardons n'ont jamais révélé aucune colonisation par des champignons ou des bactéries : Ce qui est en faveur de la possibilité de conservation de ces matériaux sans crainte de dégradation.

La Photographie 1 met en évidence la structure en fibres longues et parallèles des tiges de chardons. Cette structure fibreuse explique la rigidité du matériau et sa tendance à donner des particules longilignes, pendant le broyage. La Photographie 2 montre une structure de vaisseau conducteur parfaitement enroulé en ressort cylindrique. À des grossissements différents, les Photographies 3 et 4 montrent des cavités en forme "d'yeux" obtenues quand les "ressorts" de la Photographie 2 sont sectionnés. Les cavités en formes "d'yeux" sont des macropores avec des ouvertures de quelques  $2,6 \mu \times 1,4 \mu$ . Cette morphologie creuse est en rapport avec l'aptitude du sorbant à flotter au-dessus d'une phase aqueuse en raison de faible densité. Par ailleurs cet aspect remarquable, tubulaire et complexe, procure aux tiges de chardons au moins deux types de surfaces :

✓ Une surface, (que nous désignons par surface de type 1 ou externe) qui peut se résumer par les contours de la particule découpée : surface la plus accessible à un sorbante.

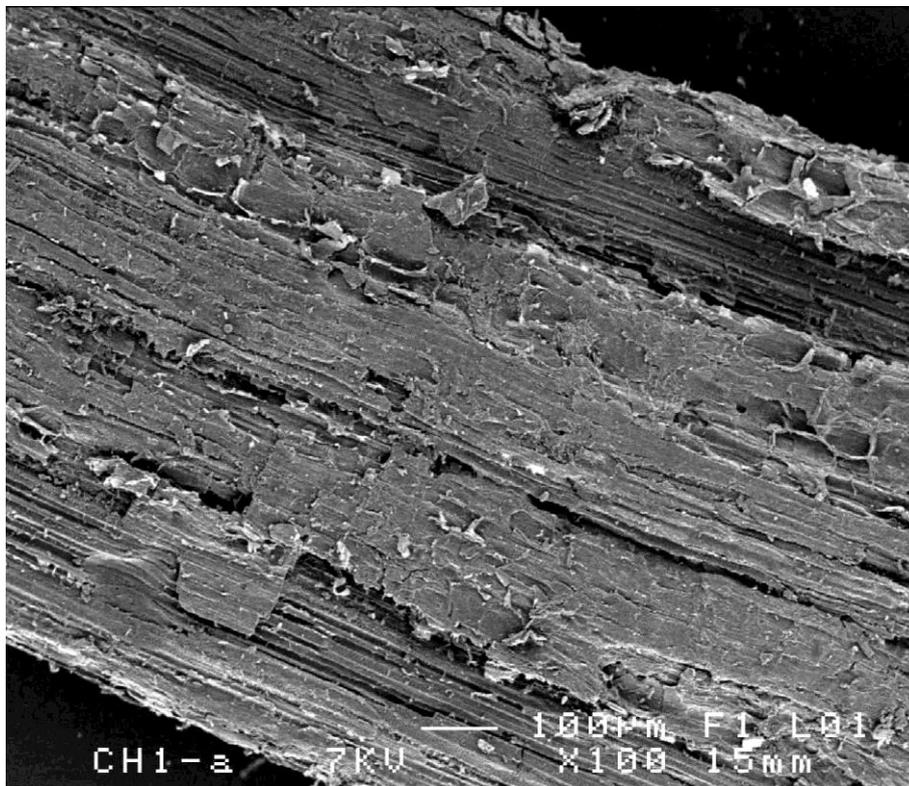
✓ Une surface, (que nous désignons par surface de type 2 ou interne) sous-jacente à la surface de type 1 et vers laquelle peut migrer un sorbat présent sur

une surface de type 1 ; offrant ainsi, à cet instant ; une chance de sorption (sur surface de type 1) "nouvelle" à un sorbable. L'évolution lente vers les équilibres de sorption y trouverait explication.

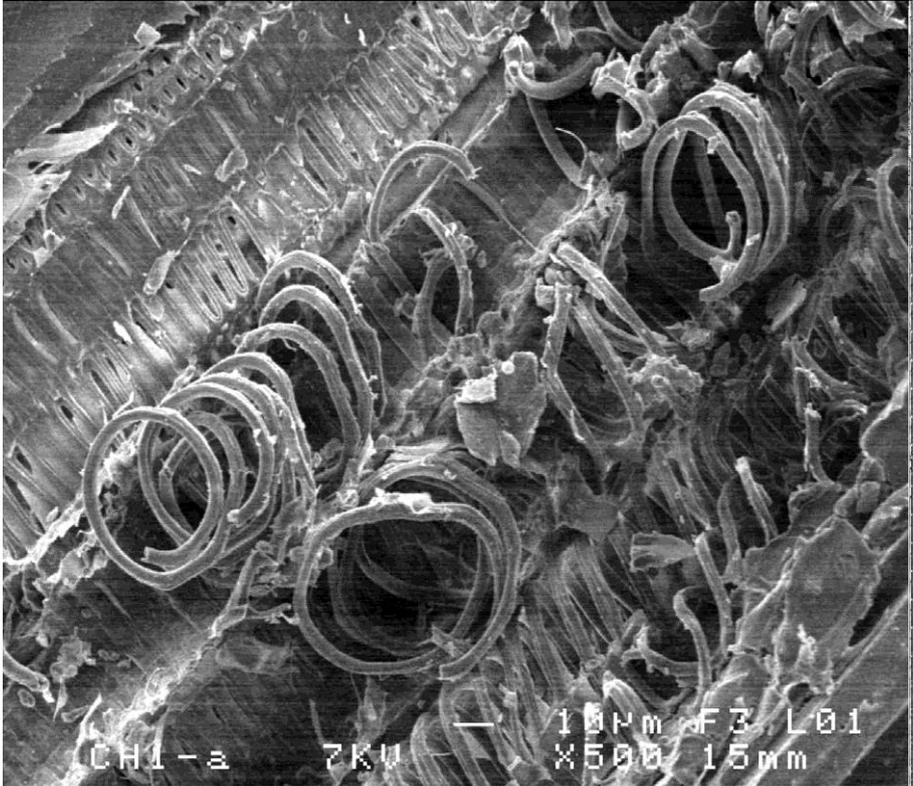
Les Photographies 5 et 6 mettent en évidence des fibres longilignes sectionnées et les cellules qui les tapissent. Ces cellules présentent non seulement des surfaces bien étalées ( $\sim (62 \times 44) \mu^2$ ) et rugueuses mais aussi des macropores allongés, de dimensions variant de  $2 \mu \times 0,5 \mu$  à  $0,5 \mu \times 0,15 \mu$ . La Photographie 7 est un gros plan sur ces pores profonds.

À ce stade des observations, le matériau utilisé s'avère posséder une microstructure ordonnée et complexe avec des composants offrant des surfaces plus ou moins accessibles de même que des macropores.

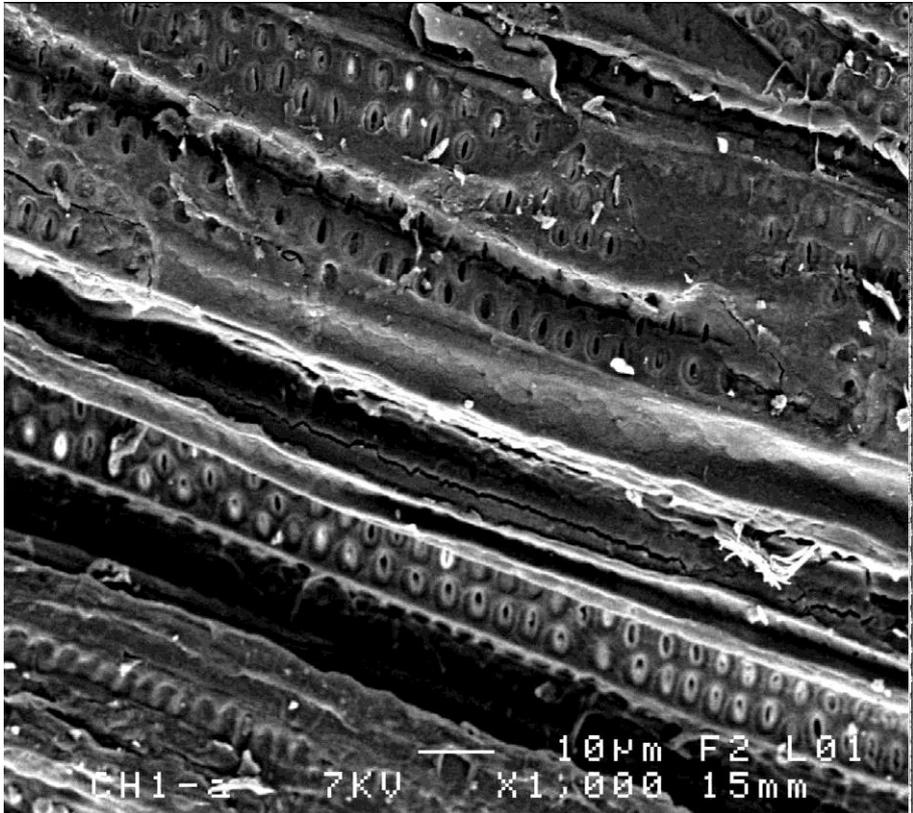
La microanalyse EDS fournit une composition en pourcentage d'éléments recherchés, mais les résultats obtenus sont valables uniquement à l'endroit particulier de la surface (profondeur réduite) ciblé par le faisceau incident d'électrons. Les résultats obtenus ont ainsi montré l'absence de soufre sur la surface de SML en dépit d'un balayage minutieux de faisceau incident pour rechercher toute trace de cet élément. Un spectre EDS typique enregistré au cours de cette recherche de soufre est représenté sur la Figure 3.



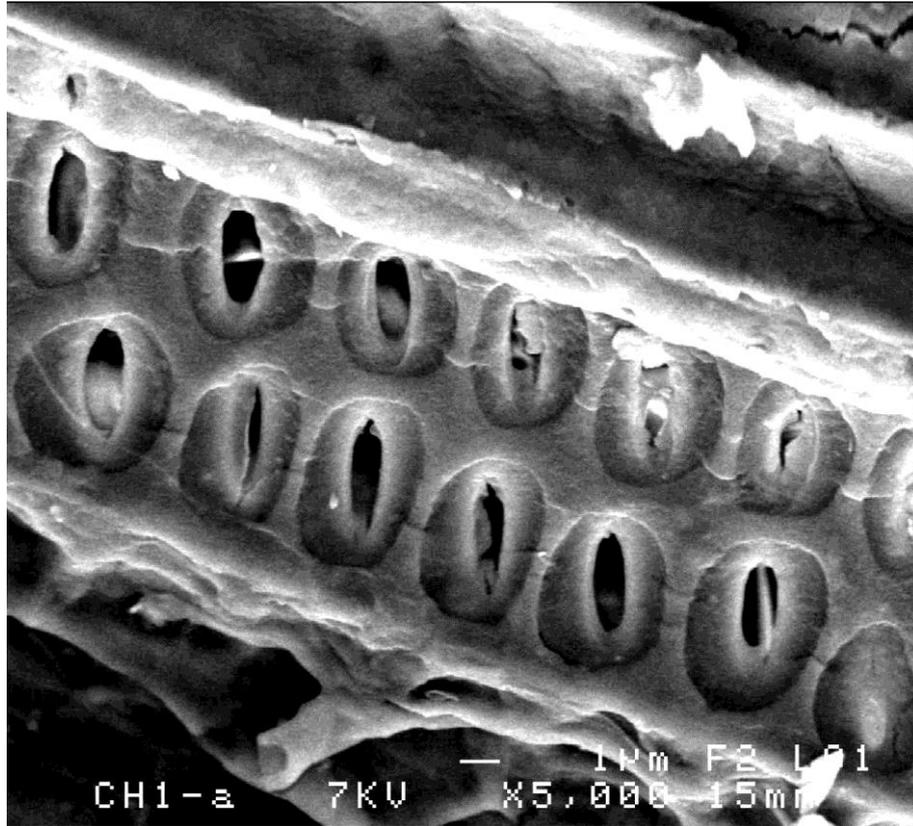
Photographie 1: Image MEB de SML avant sorption (100 x)



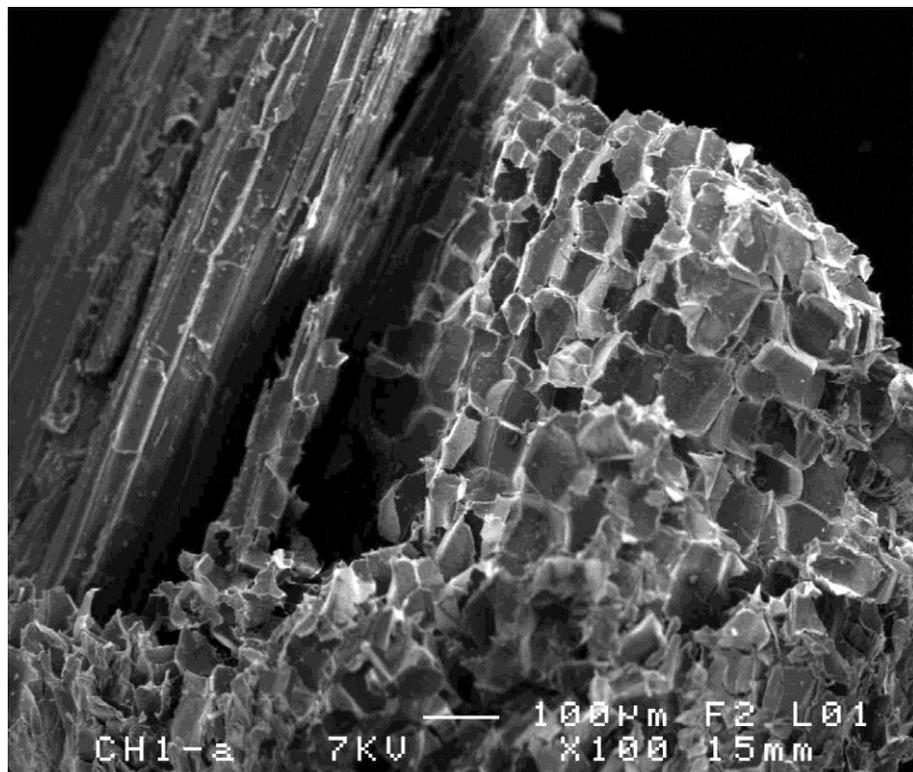
Photographie 2: Image MEB de SML avant sorption (500 x)



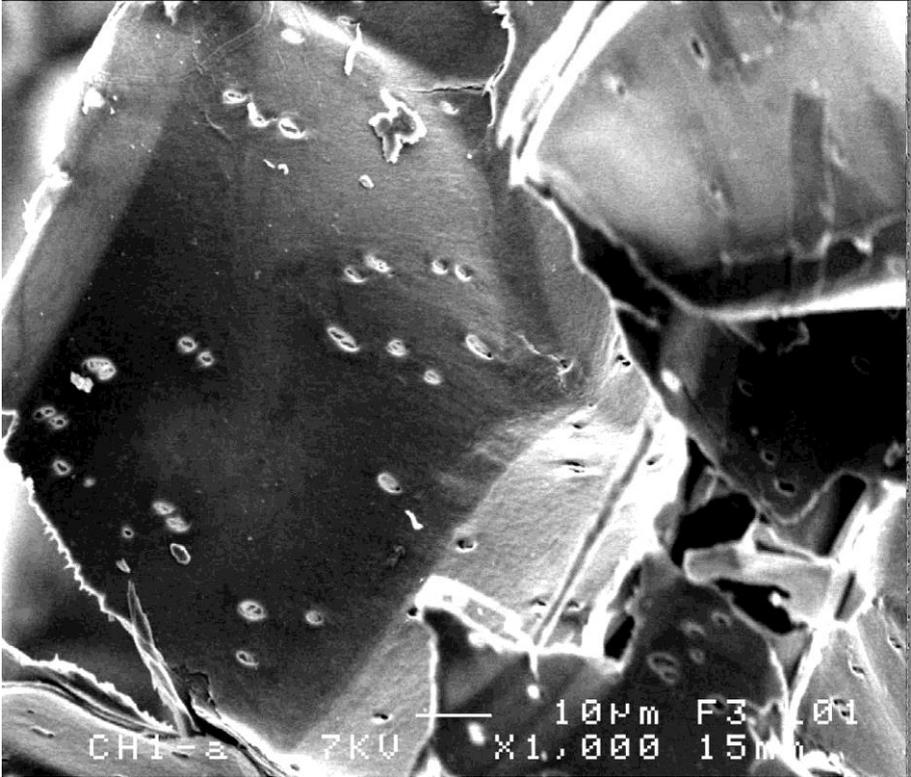
Photographie 3: Image MEB de SML avant sorption (1000 x)



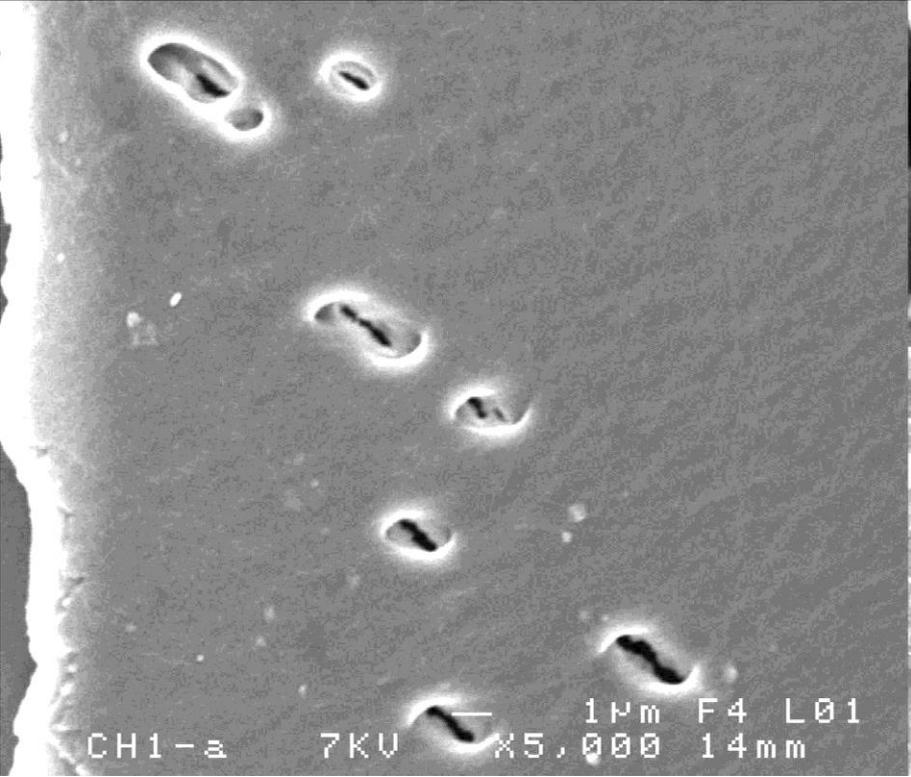
Photographie 4 : Image MEB de SML avant sorption (5000 x)



Photographie 5 : Image MEB de SML avant sorption (100 x)



Photographie 6 : Image MEB de SML avant sorption (1000 x)



Photographie 7 : Image MEB de SML avant sorption (5000 x)

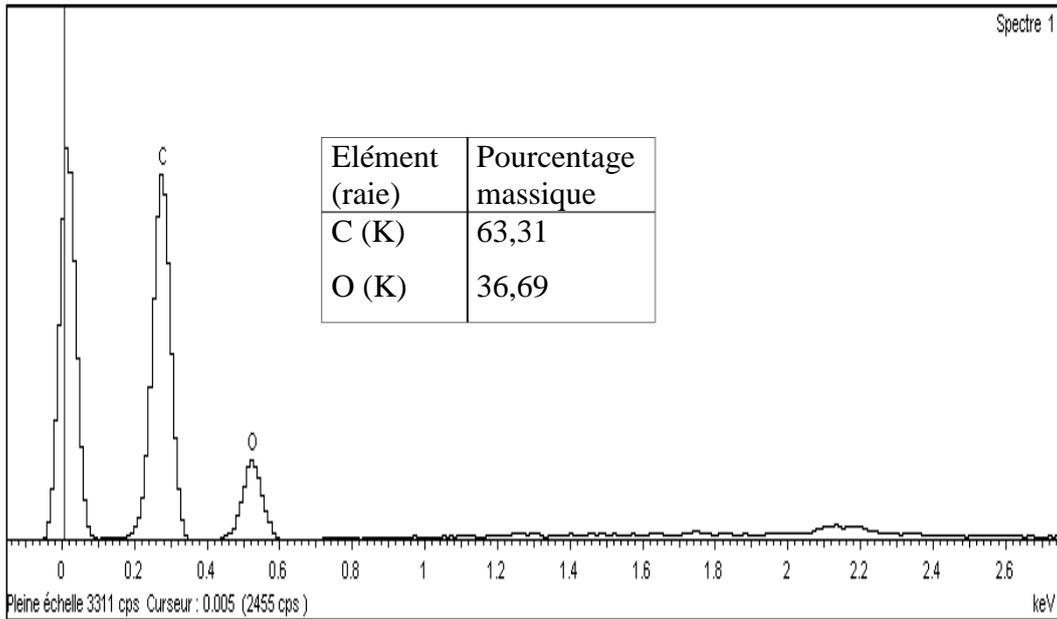


Figure 3 : Spectre EDS typique de SML. La composition centésimale est relative au spectre enregistré et reste représentative de pourcentage nul en soufre sur toute la surface.

## 1.7 ATR-FTIR

Le spectre MIR des tiges de chardons est riche en informations, il est reproduit sur la Figure 4 (a et b), et permet d'envisager la présence des composants suivants :

### a) Cellulose

En effet, on peut observer un grand massif,  $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ , relatif aux diverses possibilités de liaisons OH en mode d'élongation. Un autre massif vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations C-H. Les autres bandes caractéristiques de la cellulose sont dans la région du fingerprint entre  $1500$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (Sun et al., 2004). Ainsi :

✓ Abidi et al. (2014) et De Rosa et al. (2010) s'accordent avec Liang et Marchessault (1959), pour attribuer la bande à  $1423\text{ cm}^{-1}$ , au bending de  $\text{CH}_2$ . En accord avec Krassig (1993), Abidi et al. (2014) rappellent que l'intensité de cette bande rapportée à celle située à  $892\text{ cm}^{-1}$ , permet d'établir un indice de cristallinité de la cellulose.

✓ Les bandes à  $1463\text{ cm}^{-1}$  et  $1423\text{ cm}^{-1}$  sont relatives aux élongations de  $\text{CH}_2$  (Sukhbaatar et al., 2014).

✓ La bande à  $1371\text{ cm}^{-1}$  correspond au bending de C-H ((Céline et al., 2014), (De Rosa et al., 2010), (Fang et al., 2000), (Liang et Marchessault, 1959), (Peng et al., 2014) (Sukhbaatar et al., 2014), et (Sun, X.F., et al., 2011)). Nelson et

O'Connor (1964), ont corrélé l'intensité de cette bande avec celle de la bande située à  $2900\text{ cm}^{-1}$ , à la cristallinité de la cellulose.

✓ La bande à  $1320\text{ cm}^{-1}$  est assignée au wagging de  $\text{CH}_2$  par Céline et al. (2014), Liang et Marchessault (1959) et Nelson et O'Connor (1964). Par contre Abidi et al (2014), de même que Schwanninger et al. (2004), attribuent cette fréquence au rocking de  $\text{CH}_2$ . Sukhbaatar et al. (2014), sont moins incisifs et attribuent globalement les bandes à  $1371$ ,  $1320$  et  $1252\text{ cm}^{-1}$ , aux bending de C–H, O–H ou  $\text{CH}_2$ .

✓ Le spectre MIR des tiges de chardons présente un large massif qui pointe à  $1238\text{ cm}^{-1}$ , avec un épaulement vers  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Fang et al. (2000), renvoient les bandes à  $1328\text{ cm}^{-1}$  et  $1268\text{ cm}^{-1}$  aux bending de  $\text{CH}_2$ . ; tandis que pour Sekkal et al. (1995), les vibrations de  $\text{CH}_2$  sont reflétées à  $1461$ ,  $1265$ ,  $990$  et  $840\text{ cm}^{-1}$ . Enfin Sun, J.X. et al. (2004), attribuent la bande à  $1265\text{ cm}^{-1}$ , au bending dans le plan, de OH.

✓ Le grand massif qui pointe à  $1238\text{ cm}^{-1}$ , présente aussi un épaulement, vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ , révélateur de la vibration d'élongation C–O, du cycle pyranose ((Abidi et al., 2014), (Pastorova et al., 1994),).

De plus, la région du fingerprint contient la signature de présence de polysaccharides entre  $1200$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ : En effet les polysaccharides donnent toujours quatre à cinq bandes dans cette zone. Kacurakova et al. (2000) montrent que les bandes observées sont les résultats de vibrations de cycles oses chevauchées par les vibrations d'élongation (C–OH) des groupes latéraux, d'une part, et chevauchées d'autre part, par les vibrations des liaisons glycosidiques (C–O–C). La liaison glycosidique participe majoritairement dans la bande de plus haute fréquence de ce domaine, soit à  $1156\text{ cm}^{-1}$  dans le cas présent des tiges de chardons. Les autres bandes sont observées à  $1105$ ,  $1095$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$  et la plus intense est à  $1029\text{ cm}^{-1}$ . Cependant Bose et Polavarapu (2000) et Shingel (2002) attribuent la bande de plus haute fréquence ( $1156\text{ cm}^{-1}$ ) du massif caractéristique de polysaccharides, au stretching de liaison C–O exo-cyclique; la bande à  $1105\text{ cm}^{-1}$  serait due à la vibration de C–O en position 4 d'un résidu glucose.

Enfin, de nombreuses études menées sur des extraits celluloseux et sur la cellulose, s'accordent pour désigner les bandes à  $1105$ ,  $1050$  et  $1029\text{ cm}^{-1}$ , comme révélatrices de polysaccharides de cellulose ((Abidi et al., 2014), (Céline et al., 2014), (De Rosa et al., 2010), (Liu et al., 2009) et (Sun, J.X. et al., 2004)). Ces attributions unanimes sont de plus confortées par la bande à  $897\text{ cm}^{-1}$ ; considérée comme la signature d'anomère  $\beta$  du glucose, cette bande est le résultat des vibrations de liaisons entre unités glucose de la cellulose.

### b) Lignines

La présence de lignines sur les tiges de chardons peut être mise en évidence par le petit pic à  $1505\text{ cm}^{-1}$  ; cette bande ainsi que la bande ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) noyée dans le massif qui pointe à  $1591\text{ cm}^{-1}$ , sont assignées aux vibrations des squelettes aromatiques des phénylpropanes de lignine (Marchessault, 1962).

De nombreux auteurs ont identifié, une telle présence de lignines en quantité faible dans des fractions hémicellulosiques, après extraction appropriée. ((Fang et al., 2000), (Sukhbaatar et al., 2014), (Sun, J.L. et al., 2014) , (Sun, R.C. et al., 1996) et (Sun, R.C. et Sun, X.F., 2002)). D'autres auteurs ont constaté la présence de lignines en faible quantité sur des fibres végétales essentiellement cellulosiques et hémicellulosiques ((Céline et al., 2014), (De Rosa et al., 2010) et (Liu et al., 2009)).

D'autres fréquences (comme par exemple  $1640\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux groupes oxygénés de lignines) sont associées à la lignine (Liu et al., 2009). Les valeurs  $1158\text{ cm}^{-1}$  et  $835\text{ cm}^{-1}$ , sont relatives à la présence éventuelle d'esters d'acide p-coumarique sur la lignine (Galkin et al., 1997).

### c) Hémicelluloses

Sukhbaatar et al. (2014), montrent des spectres ATR-FTIR tirés directement sur des fibres végétales. Celles-ci constituent des paquets de longues fibres collées entre elles par un ciment pectique. Ainsi la bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation de C=O d'acide carboxylique de pectine ou d'esters d'hémicelluloses. La bande à  $1425\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'acide carboxylique de pectine et d'hémicelluloses, de même qu'aux vibrations de carboxylates. La bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$  est relative à C-O d'acétyle de pectine et d'hémicelluloses.

De même Liu et al. (2009), attribuent la bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , à l'élongation de C=O de méthyl esters et d'acides carboxyliques de pectine ou de groupes acétyles d'hémicelluloses, présents sur les fibres directement analysées ; sans extraction préalable.

De Rosa et al. (2010) attribuent sur un spectre ATR-FTIR de fibres d'okra, la bande à  $1743\text{ cm}^{-1}$ , à l'élongation C=O d'acide carboxylique de lignines ou de groupe d'ester d'hémicelluloses. Les groupes carboxyliques pouvant aussi provenir d'acides gras des huiles. Ces groupes acétyles de lignines et d'hémicelluloses s'accompagnent de vibrations à  $1384$  et  $1243\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Abidi et al. (2014), attribuent la bande à  $1738\text{ cm}^{-1}$  à l'acide uronique estérifié et donc à l'hémicellulose qui accompagne la cellulose, principale composante du coton. Cette bande est d'intensité variable avec l'âge de la pousse de coton : Plus la pousse de coton vieillit et plus l'intensité de cette bande diminue, jusqu'à devenir à peine perceptible.

La présence d'acides carboxyliques peut être également étayée par la présence simultanée des bandes à  $1738\text{ cm}^{-1}$  (élongation C=O), à  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ) et à  $1425\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$ ) (Marchessault, 1962).

Enfin la bande large qui pointe à  $1591\text{ cm}^{-1}$ , est commune à la présence de lignines (Vibration de cycle aromatique) et d'hémicelluloses ( $\text{COO}^-$ ). Dans le cas de présence de lignines, cette bande est accompagnée d'une bande à  $1505\text{ cm}^{-1}$  ; d'intensité soit comparable, soit plus forte (Vazquez et al., 1997). Justement dans le cas présent des tiges de chardons, l'intensité de la bande à  $1505\text{ cm}^{-1}$  est très faible devant l'intensité de la bande à  $1591\text{ cm}^{-1}$  : Par suite cette bande serait le reflet d'une petite quantité de lignines accompagnant les hémicelluloses.

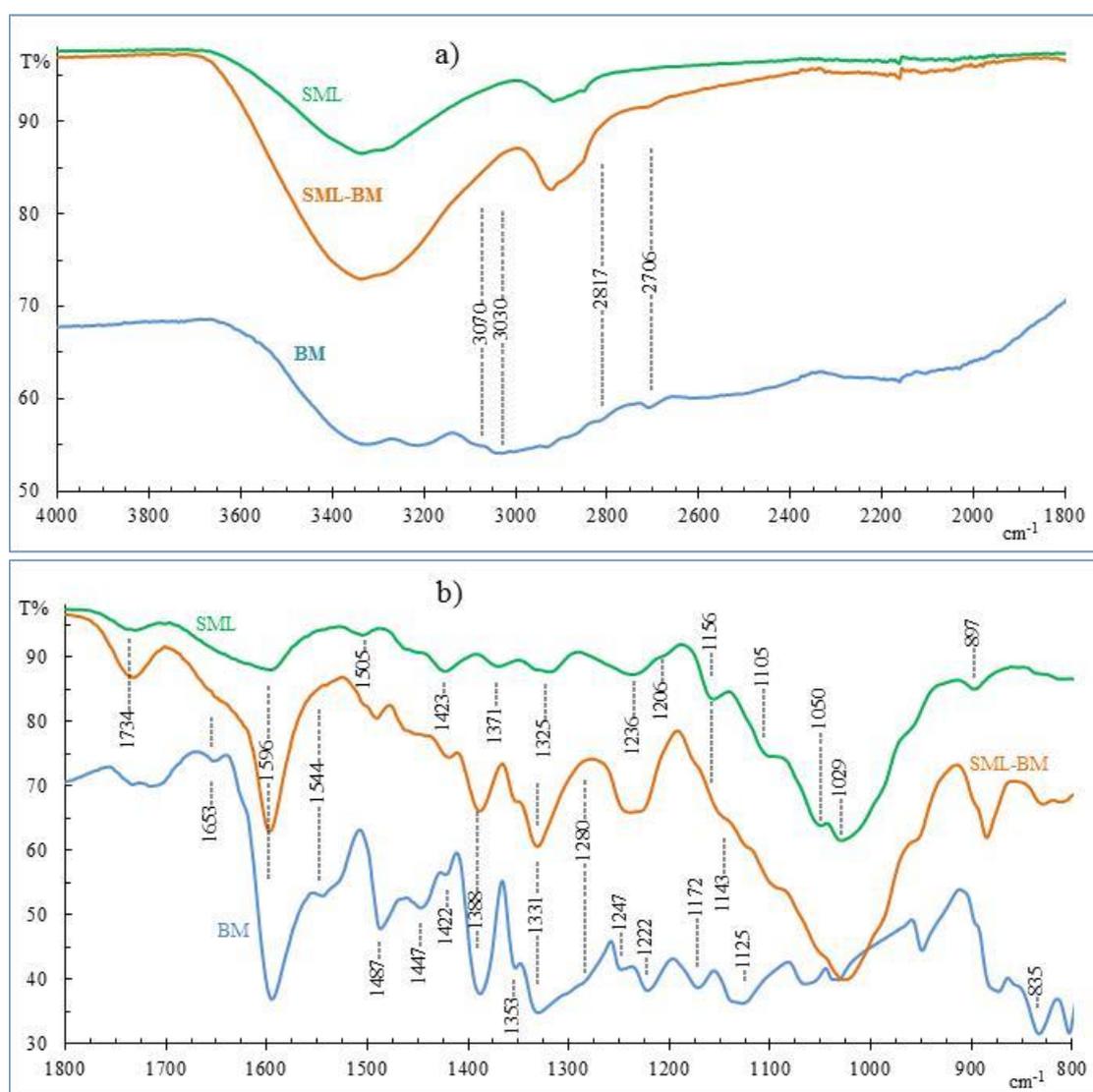


Figure 4 : Spectres ATR-FTIR du bleu de méthylène et des tiges de chardons avant et après sorption. a) et b) au-delà et en-deçà de  $1800\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

## **2. Caractérisations du sorbant chargé SML-BM**

Ces caractérisations ont été opérées sur des particules récupérées après l'équilibre de sorption dans le cas de solution de bleu de méthylène (volume = 1 L) maintenue à (25 +/- 1) °C, sous agitation de 400 rpm et ayant contenu 1 g de SML (2,0 mm  $\geq$  dp > 0,630 mm), pendant 30 heures. Le sorbant chargé est filtré puis rincé à l'eau distillée pour entraîner le colorant résiduel non sorbé (Les résultats de désorption exposés plus loin (Chapitre V, Paragraphe 2.1) autorisent cette dernière opération). Les particules ainsi récupérées sont de couleur bleu encre, d'autant plus foncée que la concentration initiale de la solution de BM est forte ; elles sont séchées à l'étuve vers 80°C, refroidies dans un dessiccateur, pesées à masse constante et stockées dans des petits sachets de cellophane à l'abri de lumière et d'humidité.

La stabilité de la masse a toujours été vérifiée après sorption. Des particules ayant subi un séjour dans une solution de BM ( $C_0 = 100$  mg/L) ont été caractérisées par des visualisations au MEB puis des quantifications par MEB/EDS, de même que par des spectres ATR-FTIR.

### **2.1 Contrôle de masse du sorbant après sorption**

La masse initiale (1 g) de sorbant introduit dans la solution (1 L) de BM de concentration initiale variable a pratiquement toujours montré une augmentation de quelques dizaines de milligrammes, en rapport avec la quantité de colorant fixée ; ainsi, aucune perte de masse n'a été remarquée. Il s'ensuit que toute suspicion de dégradation du sorbant après séjour dans la solution du colorant, y compris avec les effets de variations de température, de force ionique ou de pH, est à écarter.

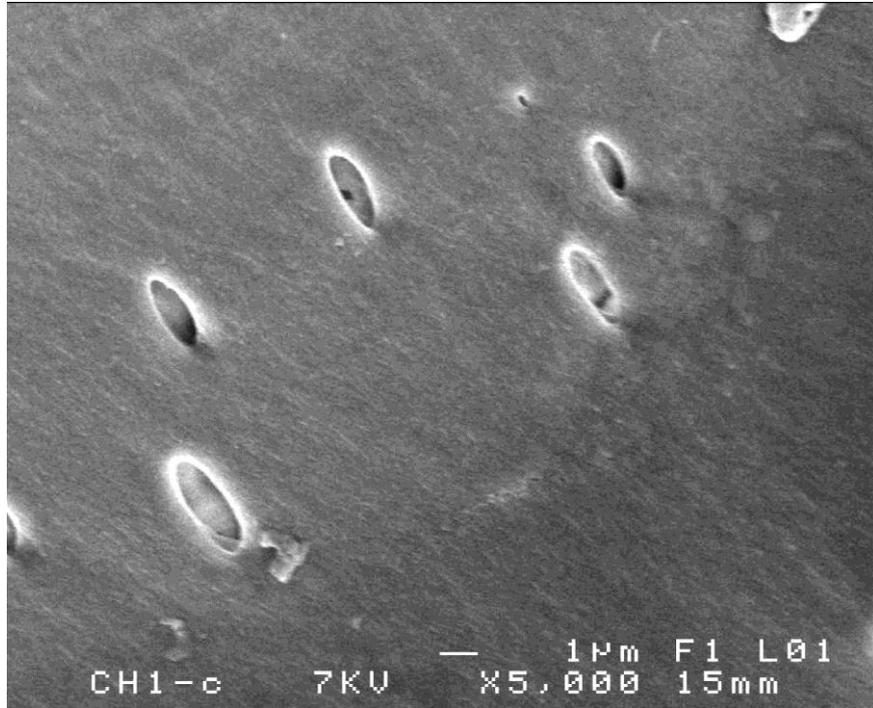
### **2.2 MEB et MEB/EDS**

Au même titre que les chardons avant la sorption de BM, SML-BM observé au MEB est caractérisé par l'absence de colonie de champignons ou bactéries.

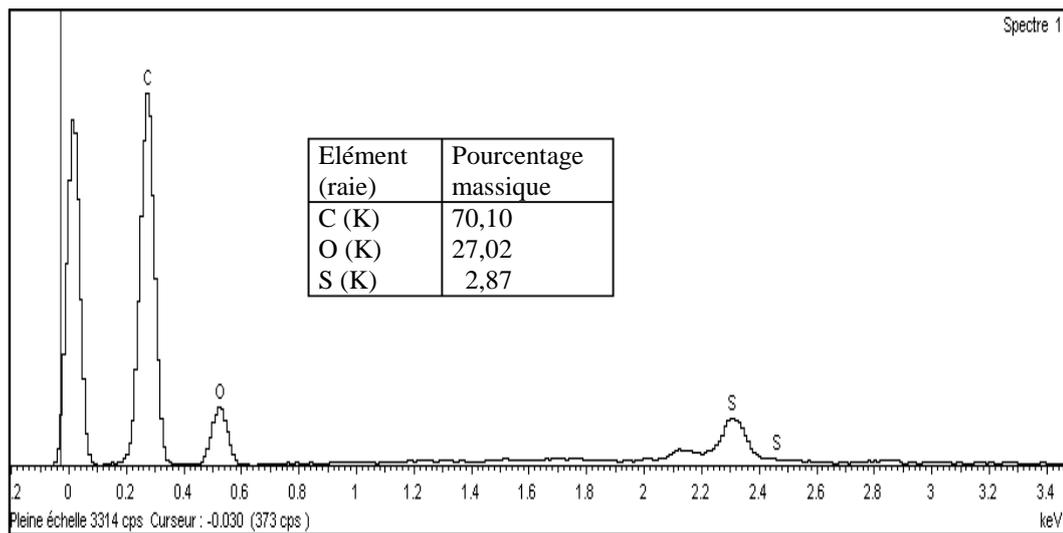
Au cours de l'acquisition des images de MEB sur SML-BM, les différences notables trouvées avec SML se sont situées sur les cellules des fibres longilignes. La Photographie 8 relative à SML-BM ("équivalente" à la Photographie 7) montre que la surface étalée de la cellule a gagné du relief (plus de brillance) et est devenue moins uniforme, la couche étalée qui semble la recouvrir déborde sur les pores allongés : Ces pores apparaissent moins profonds. Le colorant se serait déposé en surface et aurait pénétré dans les pores pour les rapetisser.

Bien que la présence de colorant soit évidente à l'œil nu sur SML-BM, il est intéressant de noter que la méthode MEB-EDS qui a exclu toute présence de soufre à la surface de SML, a par contre mis en évidence la présence de soufre - et par suite

de bleu de méthylène – sur tous les endroits de la surface ; en raison d'un dépôt assez uniforme du colorant sur le sorbant (cf. Figure 5).



**Photographie 8:** Image MEB de SML-BM (5000 x) ; sorption au-delà de 19 h, dans solution de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, dose = 1 g/L,  $d_p = 0,630 - 2$  mm, pH naturel,  $T = 25$  °C).



**Figure 5 :** Spectre EDS typique de SML-BM ; sorption au-delà de 19 h, dans solution de BM. ( $C_0 = 100$  mg/L, pH naturel,  $T = 25$  °C, dose = 1 g/L,  $d_p = 0,630 - 2$  mm).

## 2.3 ATR-FTIR

Avant de discuter les modifications éventuelles du spectre du sorbant, suite à la fixation de BM, il convient d'examiner le spectre IR de BM. Ce spectre est tiré en utilisant la même technique en mode ATR et comporte de nombreuses bandes. Nous avons noté l'absence regrettable de cette démarche dans de nombreuses études publiées ((Gobi et al., 2011), (Hameed, 2009 c), (Hameed et Ahmad, 2009), (Hassani et al., 2014), (Nasuha et Hameed, 2011) , (Nasuha et al., 2010)).

### 2.3.1 Spectre ATR-FTIR de BM

Le spectre MIR du bleu de méthylène (Figure 4) présente un immense massif vers  $3600-2500\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes  $3439$ ,  $3379$  et  $3220\text{ cm}^{-1}$ , sont assignées aux vibrations d'élongation de groupes OH, concernés par des liaisons hydrogène. Les vibrations d'élongation de C-H d'hétérocycles sont responsables des bandes à  $3070\text{ cm}^{-1}$  et  $3031\text{ cm}^{-1}$ ; tandis que les bandes à  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2865\text{ cm}^{-1}$ , reflètent, les élongations asymétriques et symétriques de C-H<sub>3</sub>, respectivement ((Bellamy, 1968), (Ovchinnikov et al., 2007)). A  $2817\text{ cm}^{-1}$ , il y a la vibration de -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et la bande à  $2706\text{ cm}^{-1}$ , est due au stretching de OH (liaison hydrogène) (Ovchinnikov et al., 2007). Vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ , un grand massif, est dû à l'eau sorbée sur le BM, suite à l'humidité (Olsson et Salmen, 2004). L'eau d'hydratation se manifeste aussi, à  $1653\text{ cm}^{-1}$  avec des vibrations d'angle. Cette dernière fréquence est attribuée à une vibration d'immonium, =N<sup>+</sup>-, par Ovchinnikov et al. (2007). L'épaulement vers  $1641\text{ cm}^{-1}$ , est attribué à C=C conjuguée avec noyau aromatique (Bellamy, 1966). Les bandes à  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $1487\text{ cm}^{-1}$  sont généralement attribuées aux vibrations d'élongation de squelette aromatique ((Anderson, 1949), (Bellamy, 1966), (Vargas et al., 2011), (Xiao et al., 2008), (Zhang et al., 2009)). Cependant, Xu et al. (2011), de même que Yu et Chuang (2008) associent les bandes à  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $1487\text{ cm}^{-1}$ , respectivement au stretching de C=N du cycle central, et au stretching de C=C des cycles latéraux, tandis que la vibration globale de l'ensemble des cycles est observée à  $1388\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande à  $1388\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au bending de C-H<sub>3</sub>, (Ovchinnikov et al., 2007), à l'élongation symétrique de C-N (Xiao et al., 2008), (Zhang et al., 2009); et à C-H aromatique (Anderson, 1949). La bande à  $1447\text{ cm}^{-1}$ , est le résultat du bending asymétrique de C-H<sub>3</sub> (Ovchinnikov et al., 2007), et de la déformation axiale de C-C aromatique (Vargas et al., 2011). Des vibrations N-CH<sub>3</sub>, donnent une bande à  $1422\text{ cm}^{-1}$  (Bellamy, 1966). Sur le grand massif  $1366 - 1258\text{ cm}^{-1}$ , on peut retrouver à  $1353\text{ cm}^{-1}$ , la déformation symétrique de CH<sub>3</sub> (Zhang et al., 2009), puis à  $1331\text{ cm}^{-1}$ , les déformations axiales et stretching de C<sub>ar</sub>-N ((Vargas et al., 2011), (Xu et al., 2011), (Yu et Chuang, 2008)). La bande à  $1247\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à N-CH<sub>3</sub> (Bellamy, 1966), (Xiao et al., 2008), (Xu et al., 2011), (Yu et Chuang, 2008). Les vibrations du squelette aromatique se retrouvent à  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  et  $1037\text{ cm}^{-1}$  (Ovchinnikov et al., 2007). Cependant toutes les bandes comprises entre  $1020$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  seraient dues selon Vargas et al. (2011), aux

vibrations N–C d'amines non aromatiques. De même, la bande  $1172\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à N–C d'amines non aromatiques (Xu et al., 2011). Enfin à  $884\text{-}873\text{ cm}^{-1}$ , puis à  $835\text{ cm}^{-1}$ , il y a les bending de C–H d'hétérocycles ((Ovchinnikov et al., 2007), (Vargas et al., 2011)).

### 2.3.2 Spectre ATR-FTIR de SML-BM

Le spectre MIR des tiges de chardons ayant fixé le bleu de méthylène, n'est pas la simple addition des spectres des chardons et bleu de méthylène, pris séparément. Cela signifie, qu'il ne s'agit pas du spectre d'un simple mélange, mais plutôt du spectre d'un produit engendré par des interactions remarquables entre les deux entités : sorbant et sorbat.

#### a) Comparaison des spectres de SML-BM et BM

Par rapport à l'immense massif observé sur le spectre de BM (Figure 4) entre  $3600\text{ et }2500\text{ cm}^{-1}$ , on remarque après sorption, l'absence des parties  $3100\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ , (excroissances à  $3070\text{ et }3031\text{ cm}^{-1}$ ); puis  $2850 - 2500\text{ cm}^{-1}$ , (excroissances à  $2817\text{ et }2706\text{ cm}^{-1}$ ).

D'autres différences, par rapport au spectre de BM, sont aussi observées :

- Absence d'épaulement à  $1716\text{ cm}^{-1}$ .
- Les épaulements à  $1544\text{ cm}^{-1}$  et à  $1527\text{ cm}^{-1}$  ne sont plus détectables, sur le grand massif qui pointe à  $1597\text{ cm}^{-1}$ .
- Les épaulements vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1284\text{ cm}^{-1}$  ne sont plus détectables. Le grand massif qui pointe à  $1331\text{ cm}^{-1}$ , est devenu plus étroit et plus intense.
- Absence de la petite bande à  $857\text{ cm}^{-1}$ .
- Augmentation d'intensité pour l'épaulement vers  $1653\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bandes à  $1447\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$ ,  $833\text{ cm}^{-1}$  et  $803\text{ cm}^{-1}$  sont fortement atténuées.
- La bande à  $1247\text{ cm}^{-1}$ , se déplace pour se confondre dans la large bande aplatie  $1239\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$ .

Les lectures d'absence de bandes peuvent se faire aussi, en lecture de déplacement des positions de bandes. Ainsi la large bande à  $2817\text{ cm}^{-1}$  (Vibration de  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), est déplacée vers des nombres d'ondes plus grands. Cela signifie que des liaisons à l'extérieur des cycles, sont devenues plus fortes.

Le déplacement des épaulements  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1284\text{ cm}^{-1}$  vers des nombres d'onde plus grands, expliquerait l'évolution après sorption du massif qui pointe à  $1331\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est également en accord avec des liaisons  $\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$  plus fortes.

Ainsi, ces liaisons plus fortes seraient le résultat d'une plus grande conjugaison des noyaux aromatiques avec les groupements amines. La charge globale positive du cation de BM, serait, par suite, davantage délocalisée vers les groupements amines à l'extérieur. Cette tendance est en accord avec les suggestions d'Ovchinnikov et al. (2007), dans l'adsorption de BM sur les cristaux de AgCl(I). Ces auteurs sont en faveur de la participation des groupements  $-N(CH_3)_2$  et du soufre dans les interactions électrostatiques, lors de la fixation du cation  $BM^+$ . L'extension plus importante de la conjugaison à l'extérieur des cycles, rend les extrémités accessibles, plus favorables aux interactions électrostatiques (ce qui multiplie les chances de fixation).

L'établissement de liaison hydrogène plus forte peut se traduire également par le déplacement de l'épaule à  $2706\text{ cm}^{-1}$  vers  $2720\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement peut suggérer, en accord avec Ovchinnikov et al. (2007), que les cations  $BM^+$  utiliseraient des liaisons  $O-H\dots N$  perceptibles à  $2720\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ces molécules d'eau impliquées dans des liaisons hydrogène, entre la surface des chardons et le cation  $BM^+$ , serait de plus confortée par l'augmentation d'intensité vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  (eau sorbée).

#### **b) Comparaison des spectres de SML-BM et SML**

En comparant les spectres de tiges de chardons (Figure 4), avant et après sorption, on peut relever les faits suivants :

- Déplacement de  $1591\text{ cm}^{-1}$  vers  $1597\text{ cm}^{-1}$  (soit  $+6\text{ cm}^{-1}$ ).
- Déplacement de  $1371\text{ cm}^{-1}$  vers  $1388\text{ cm}^{-1}$  (soit  $+17\text{ cm}^{-1}$ ).
- Déplacement de  $1320\text{ cm}^{-1}$  vers  $1331\text{ cm}^{-1}$  (soit  $+11\text{ cm}^{-1}$ ).

Ces trois déplacements ne sont pourtant pas concluants, en raison de l'existence (sur le spectre après sorption) de bandes proches, et tellement plus intenses dues au BM. Par contre l'épaule à  $1206\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de SML n'est plus visible sur celui de SML-BM. Cela peut s'expliquer par un déplacement vers un nombre d'onde plus grand, de la vibration d'élongation CO du cycle pyranose. À l'opposé, la bande à  $1156\text{ cm}^{-1}$ , qui est essentiellement le reflet de  $\gamma(C-O-C)$  glycosidique, évolue vers  $1143\text{ cm}^{-1}$ ; c'est à dire un déplacement de  $-13\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi la fixation de BM, influencerait de façon opposée, les liaisons C-O à l'intérieur et entre les cycles pyranoses. La liaison glycosidique semble moins forte, après fixation de BM; probablement en raison d'un déplacement de densité électronique vers les cycles pyranoses et les groupes OH, qui y sont fixés.

#### **c) Conclusion**

Toutes ces constatations sont en faveur d'interactions fortes de type électrostatique entre le cation  $BM^+$  – dont la charge positive est davantage

délocalisée, après sorption – et les charges négatives, totales ou partielles de la surface des chardons, engendrées par les groupements fonctionnels carbonyles, carboxyles et hydroxyles, disponibles sur l’holocellulose et/ou les lignines présentes.

D’autre part sur les chardons, l’existence de centres en rapport avec des charges négatives, a été mise en évidence lors de la mesure de potentiel zêta et de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Ces interactions électrostatiques fortes sont de plus confirmées par les tests de désorption (Chapitre V, Paragraphe 2) : en effet pas de désorption obtenue dans l’eau ; par contre la désorption est possible avec les acides HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ...

### **3. Cinétique de sorption**

Pour l’ensemble des études d’influence de paramètres (Vitesse d’agitation, dose de sorbant, concentration initiale  $C_0$ , taille des particules de sorbant, pH initial, force ionique du milieu et température) étudiées, les courbes expérimentales  $q_t = f(t)$  sont tracées en considérant pour chaque valeur de temps  $t$ , la moyenne des valeurs  $q_t$  obtenues avec (au moins) deux cinétiques menées dans les mêmes conditions ; les valeurs  $q_t$  extremum constituent les limites de domaine de variation de la valeur adoptée. La largeur de ce domaine représente le double de l’incertitude sur  $q_t$ .

#### **3.1. Effet de la vitesse d’agitation**

Dans le but de déterminer la vitesse d’agitation optimum, nous avons étudié la cinétique de sorption du bleu de méthylène aux quatre vitesses d’agitation : 200, 400, 500 et 600 rpm. Les courbes  $q_t = f(t)$  correspondantes, sont consignées dans la Figure 6.

La courbe relative à la vitesse d’agitation de 400 rpm est nettement placée au-dessus des 3 autres, surtout au-delà de 2 h de contact ; la quantité sorbée à l’équilibre est de 37 mg/g à 400 rpm contre 33 mg/g à 500 rpm et seulement 30 mg/g à 200 et 600 rpm. Par suite, pour toutes les investigations suivantes, la vitesse d’agitation a toujours été réglée sur 400 rpm. À cette vitesse le colorant est mieux transféré vers les fragments de chardons, eux-mêmes en mouvement et bien répartis sur l’ensemble de la solution. Lorsque la vitesse d’agitation diminue, les particules du sorbant tendent plutôt à s’agglutiner qu’à se disperser, offrant globalement moins de surface externe et donc moins de sites accessibles au sorbable. A l’opposé, lorsque la vitesse d’agitation augmente à 500 puis 600 rpm, les particules du solide davantage libérées de tout problème d’agglomération, se meuvent à des vitesses trop importantes (au même titre d’ailleurs que les entités de BM), qui ne laissent pas le temps nécessaire à une interaction sorbant-sorbable.

L’étude bibliographique montre que, lorsqu’il existe, l’impact de la vitesse d’agitation est plutôt limité aux vitesses initiales de sorption qu’aux quantités

sorbées à l'équilibre (Ho et McKay, 1998). Dogan et al., (2009) ne remarquent pas de modifications notables quand la vitesse d'agitation passe de 200, 300 puis 400 rpm ; Weng et al. (2009) font le même constat en considérant des vitesses d'agitation de 200, 400 puis 500 rpm. Dans ces deux études la vitesse de 200 rpm est adoptée pour le reste des expériences. Hassani et al., (2014) constatent une certaine augmentation de  $q_e$  avec l'augmentation de la vitesse d'agitation entre 90, 120 puis 150 rpm ; la vitesse d'agitation est ensuite fixée à 150 rpm.

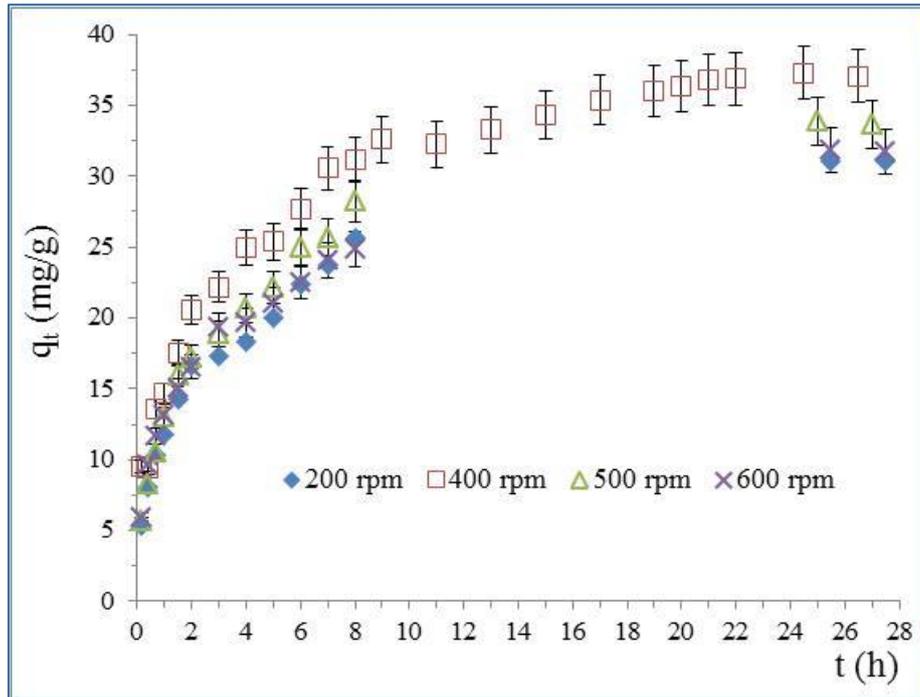


Figure 6 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L et pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm).

### 3.2 Influence de la dose de sorbant

Cette étude a été menée dans le but de déterminer la quantité optimale de sorbant à introduire dans 1 L de solution de BM. Comme dans l'ensemble des études d'influence des paramètres (sauf le paramètre  $C_0$ ), la solution de BM était à 100 mg/L, cette valeur étant jugée représentative de solution diluée du colorant c'est-à-dire solution type à traiter avec l'optique, sorbant « low cost ».

Pour chaque valeur de la dose de sorbant introduite, l'allure des courbes cinétiques reste similaire à celle obtenue pour l'effet de la vitesse d'agitation. Chaque courbe  $q_t = f(t)$  tracée pour chaque dose de sorbant a permis de relever la quantité  $q_e$  (quantité de BM sorbée à l'équilibre sur 1 g de SML). L'un des deux histogrammes de la Figure 7, reporte les variations de  $q_e$  en fonction de la dose de SML. Le second histogramme de la Figure 7 reporte les variations du pourcentage

de décoloration en fonction de la dose de SML. Ce pourcentage de décoloration  $R$  (%) est défini par :

$$R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (1)$$

L'examen de la Figure 7 indique que la quantité fixée  $q_e$ , exprimée en mg/g, est maximum pour l'ensemble des doses en SML de 1, 1,5 et 2 g/L. Pour des doses supérieures, il y a déclin de  $q_e$  tandis que le pourcentage de décoloration augmente avec la dose et indique une décoloration pratiquement totale à 4 g/L : l'efficacité de ce sorbant n'est plus discutable.

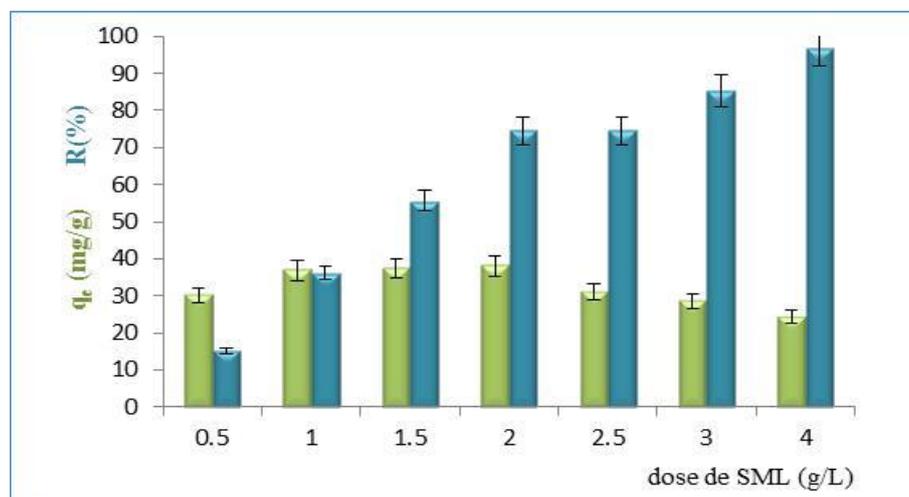


Figure 7 : Influence de la dose de SML ( $d_p$  : 0,630 – 2 mm) sur la quantité de BM sorbée à l'équilibre et sur le pourcentage de décoloration de la solution ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

L'allure générale des histogrammes de la Figure 7 reste classique et se résume globalement à une augmentation de la dose, dont les résultats sont :

- ✓ Augmentation de décoloration.
- ✓ Diminution de  $q_e$ , la quantité sorbée sur une quantité unitaire du sorbant.

Ainsi, une dose plus importante de sorbant offre davantage de sites potentiels pour des interactions sorbante-sorbant et la décoloration est plus importante ( $R\%$  augmente) ((Ertas et al., 2010), (Ofomaja et Ho, (2007), (Senthil Kumar et al., 2014)) ; tandis que cette augmentation du pourcentage de décoloration résultant d'accroissement de la dose est interprétée par une plus grande vitesse de sorption à la surface du solide par Vadivelan et Vasanth Kumar (2005). De même ces derniers auteurs expliquent la diminution de  $q_e$  par un split du gradient de

concentration entre le cœur de la solution et la surface du sorbant ; tandis qu'Ertas et al. (2010), attribuent cette diminution de  $q_e$  au fait qu'une particule de sorbante à la même concentration  $C_0$ , est partagée par davantage de particules de sorbant quand la dose augmente ; chaque particule du solide voit ses chances de fixer le sorbable, amoindries et la capacité sorbante s'en trouverait diminuée.

L'effet de la dose étudié par Ofomaja et Ho (2007), porte non seulement sur la retombée de la dose sur  $q_e$  mais aussi sur  $q_{max}$ . Dans un premier temps, les auteurs de cette étude font varier la dose dans un volume donné de solution de colorant avec  $C_0$  donnée (les résultats de cette expérience ne sont ni montrés ni commentés !). Dans un deuxième temps, ils fixent une dose dans un volume précis de solution de colorant et font varier la concentration de la solution de colorant, ils obtiennent une isotherme  $q_e = f(C_e)$  caractérisée par une valeur de  $q_{max}$ . Dans un troisième temps, d'autres isothermes sont obtenues en fixant à chaque fois une nouvelle valeur de la dose. Les valeurs de  $q_{max}$  déduites des différentes isothermes diminuent, quand la dose augmente. Il s'ensuit que pour un même volume et une même concentration (de la solution de colorant), l'augmentation de la dose conduit à des sites de sorption qui ne vérifient plus la saturation. Une seconde possibilité d'explication de ce phénomène est rajoutée par ces auteurs : "Avec l'augmentation de la dose, il y a possibilité d'agglomération des particules, dont les résultats sont la diminution de la surface spécifique du sorbant (les particules se faisant mutuellement écran par rapport aux interactions avec le sorbable) et l'allongement des chemins de diffusion".

Cependant, dans le cas de nos résultats, quelques particularités sont à relever :

- ✓ Contre toute attente, à la plus faible dose (0,5 g/L),  $q_e$  est plus faible qu'au dosage supérieur suivant (1 g/L). Une inversion de tendance similaire est aussi remarquable sur l'étude de l'effet de la dose effectuée par Robinson et al. (2002).

- ✓ Il y a constance (au lieu de décroissance) de  $q_e$ , pour les valeurs croissantes de la dose de 1 à 1,5 puis 2 g/L (La décroissance de  $q_e$ , est observée pour des doses  $\geq 2$  g/L). Hassani et al. (2014) reportent également, un palier de  $q_e$  lorsque la dose augmente ; mais ce palier indique un arrêt définitif de la décroissance de  $q_e$  quand la dose augmente.

Dans la suite des investigations nous avons opté pour la dose de 1 g/L, comme dose minimale assurant la valeur maximale de  $q_e$ . Ce choix nous permet :

- ✓ De faire l'utilisation à la fois, la plus économique (petite quantité utilisée) et la plus efficace ( $q_e$  maximum) du sorbant. De plus, en accord avec Ofomaja et Ho, (2007), il nous permettra sur l'étude des isothermes (exposée plus loin) d'assurer la plus grande valeur de  $q_{max}$ .

✓ D'éviter l'agglomération des particules, plus probable à des doses massives.

✓ D'assurer plus de commodité dans les opérations de prélèvements d'échantillons de solution de BM (moins de gêne à éviter d'aspirer des particules solides).

Dans d'autres études publiées, la dose de sorbant choisie :

✓ est la dose minimale qui permet de réaliser le meilleur pourcentage de décoloration ((Gong et al., 2005), (Royer et al., 2009), (Senthil Kumar et al., 2014), (Vucurovic et al., 2014)).

✓ Correspond à la plus petite valeur de dose pour laquelle  $q_e$  cesse de diminuer (Hassani et al., 2014).

Cependant, de nombreuses études sont faites avec un choix arbitraire de la dose de sorbant. Les valeurs adoptées sont assez variables d'une référence bibliographique à une autre et sont résumées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3: Valeurs arbitraires de la dose de sorbant en vue de l'élimination de BM en solution aqueuse, rapportées dans la littérature.

Dose	Auteurs
0,25 g / 50 mL = 5 g/L	Dogan et al. (2008)
2,5 g / 25 mL = 100 g/L	Janos et al. (2009)
0,3 g / 100 mL = 3 g/L	Hameed et Ahmad (2009)
2,5 g / 25 mL = 100 g/L	De Olivera Brito et al. (2010)
1 g / 100 mL = 10 g/L	Belala et al. (2011)
0,05 g / 25 mL = 2 g/L	Chen, H. et al. (2011)
0,04 g / 40 mL = 1 g/L	Chen, X. et al. (2012)
50 mg / 50 mL = 1 g/L	Djilali et al. (2016)

### **3.3 Temps d'équilibre et effet de concentration initiale.**

#### **3.3.1 Allures des courbes $q_t = f(t)$**

Les courbes expérimentales  $q_t = f(t)$  obtenues pour différentes concentrations initiales  $C_0$  en colorant, sont représentées sur la Figure 8 (A, B et C). Toutes ces courbes présentent une augmentation rapide de la quantité sorbée aux premières heures de contact entre SML et la solution de BM. Cette augmentation ralentit ensuite et chaque courbe tend vers une asymptote parallèle à l'axe des temps : palier synonyme d'équilibre sorption-désorption atteint.

La Figure 8(A) reproduit les courbes expérimentales  $q_t$  pour les valeurs 50, 80, 100 et 150 mg/L du facteur  $C_0$ . Ces courbes montrent que la quantité fixée  $q_t$  augmente avec  $C_0$  pour chaque valeur donnée de temps  $t$ : La courbe  $C_0 = 50$  mg/L est placée plus bas que les 3 autres. Les courbes relatives à 80 et 100 mg/L sont à peine distinctes l'une de l'autre; avec toutefois, la 80 mg/L située plus bas que la 100 mg/L. Ainsi, bien que la méthode même d'évaluation des quantités fixées, soit à l'origine entachée de beaucoup d'erreurs (Loi de Beer-Lambert suivie dans un intervalle étroit de concentration; coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  énorme), force est de constater que les  $q_t$  se rapprochent tout en se distinguant dans le bon ordre ( $q_t$  (80 mg/L) <  $q_t$  (100 mg/L), pour chaque valeur de  $t$ ).

Par ailleurs les courbes de la Figure 8(A), montrent une évolution "paresseuse" vers l'équilibre. Le temps d'équilibre avoisine 19 h pour  $C_0 = 100$  mg/L et 17 h pour  $C_0 = 80$  mg/L; mais ne peut être supérieur à 12 h dans le cas de  $C_0 = 50$  mg/L.

Comme signalé précédemment pour la croissance de  $q_t$  ( $t$  donné quelconque) en fonction de  $C_0$ , la croissance des quantités sorbées à l'équilibre  $q_e$  en fonction de  $C_0$  est encore observée.

Les courbes expérimentales de cinétique de sorption pour les  $C_0$  allant de 200 à 400 mg/L sont regroupées dans la Figure 8(B). Ces courbes se superposent et indiquent la même valeur  $q_e$  (65 mg/g). C'est la valeur maximale observée avec ce paramètre de concentration initiale; indiquant que la saturation est obtenue à partir de  $C_0 = 200$  mg/L.

La courbe de cinétique relative à  $C_0 = 300$  mg/L (Figure 8(B)) est représentative de toutes les courbes de  $C_0$  compris entre 200 et 400 mg/L; elle donne le suivi de la sorption entre 0 h et plus de 30 h, sans discontinuité. Cette courbe a la particularité de présenter deux asymptotes parallèles à l'axe des temps :

✓ La première, coupe l'axe  $q_t$  à 45 mg/g: elle est le reflet d'un pseudo-équilibre établi depuis 8-9 h et jusqu'à 14 h de contact; mais la sorption reprend après 14 h.

✓ La seconde, coupe l'axe  $q_t$  à 65 mg/g et signe l'équilibre final de sorption, avec un temps d'équilibre vers 21 h. Un saut de 20 mg/g est observé entre le pseudo-palier et le palier final de l'équilibre. Ce saut important (30,8 % de la quantité totale sorbée à l'équilibre) ne peut pas être imputé aux erreurs de mesures.

Les temps d'équilibre obtenus sont relativement importants et dépendent de la concentration initiale. Une telle influence de concentration initiale sur le temps d'équilibre est reportée par Jumasiah et al. (2005). Un temps d'équilibre de 24 h est signalé dans l'adsorption de BM sur des fibres carbonisées de kenaf (Mahmoud et al., 2012); tandis que 50 h sont nécessaires à l'établissement de l'équilibre d'adsorption de BM sur peau jaune de fruit de la passion (Pavan et al., 2008). Ces

temps d'équilibre longs sont révélateurs d'adsorption contrôlée par des phénomènes de diffusion (Mahmoud et al., 2012). Sanchez-Martin et al. (2010) trouvent un temps d'équilibre aussi long que 350 h (soit plus de 14 jours), dans la sorption de BM sur des sorbants à base de tannins.

La Figure 8(A et B) montre que les valeurs  $q_e$  de quantité de bleu de méthylène – sorbé à l'équilibre sur 1 gramme de SML au contact d'un litre de solution de BM à la concentration initiale  $C_0$  – augmentent de 21,8 mg/g pour  $C_0 = 50$  mg/L, à la valeur maximale de 65 mg/g lorsque  $C_0$  varie de 200 à 400 mg/L. Pour s'assurer de cette valeur maximale  $q_{max}$ , des valeurs plus importantes de  $C_0$  ont été considérées. Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes relatives à  $C_0 = 500$  et 680 mg/L, ces courbes sont représentées conjointement à la courbe relative à 300 mg/L sur la Figure 8(C). L'examen de cette figure, montre que lorsque la concentration initiale augmente à 500 mg/L, la branche de courbe correspondant à l'intervalle 0 – 8 h se place au-dessus de la branche analogue de la courbe 300 mg/L (représentative de l'ensemble des courbes relatives à la saturation); toutefois les paliers d'équilibre sont confondus. Pour une valeur encore plus importante de  $C_0$ , en l'occurrence  $C_0 = 680$  mg/L, le palier d'équilibre régresse à  $q_e = 54,2$  mg/g. Cette singularité dans l'évolution de  $q_e$  a été également retrouvée lors de l'étude des isothermes de sorption. Nos recherches bibliographiques n'ont pas abouti à une référence mentionnant un tel résultat sur des suivis de cinétique de sorption de colorants.

Ainsi, dans le domaine de concentration initiale  $C_0$  (50 – 500 mg/L), nous avons constaté l'augmentation (suivie de palier) de  $q_e$  avec  $C_0$ . Ce résultat tout à fait classique, est généralement expliqué par le fait que l'augmentation de  $C_0$  a pour effet de vaincre les résistances de transfert d'entités BM depuis le cœur de la solution de BM vers l'interface sorbant-solution. Cette évolution est en adéquation avec le principe de Le Chatelier appliqué à l'équilibre hétérogène de répartition de BM entre la solution aqueuse et la surface du solide SML :



La diminution de  $q_e$  lorsque  $C_0$  dépasse 680 mg/L peut s'expliquer par le fait que les constantes d'équilibres doivent en réalité s'exprimer en activités plutôt qu'en concentrations sauf, lorsque concentration et activité sont confondues (solutions diluées); il est par suite logique de suspecter une évolution des activités en BM à contrario des concentrations de BM. Par ailleurs, à cette valeur de  $C_0$  et pour la solution mère (1000 mg/L), nous avons constaté que la solution de BM semble plus visqueuse (écoulement plus lent à travers l'orifice de pipette); ce constat va dans le sens de mobilité diminuée depuis le cœur de la solution vers la surface du sorbant.

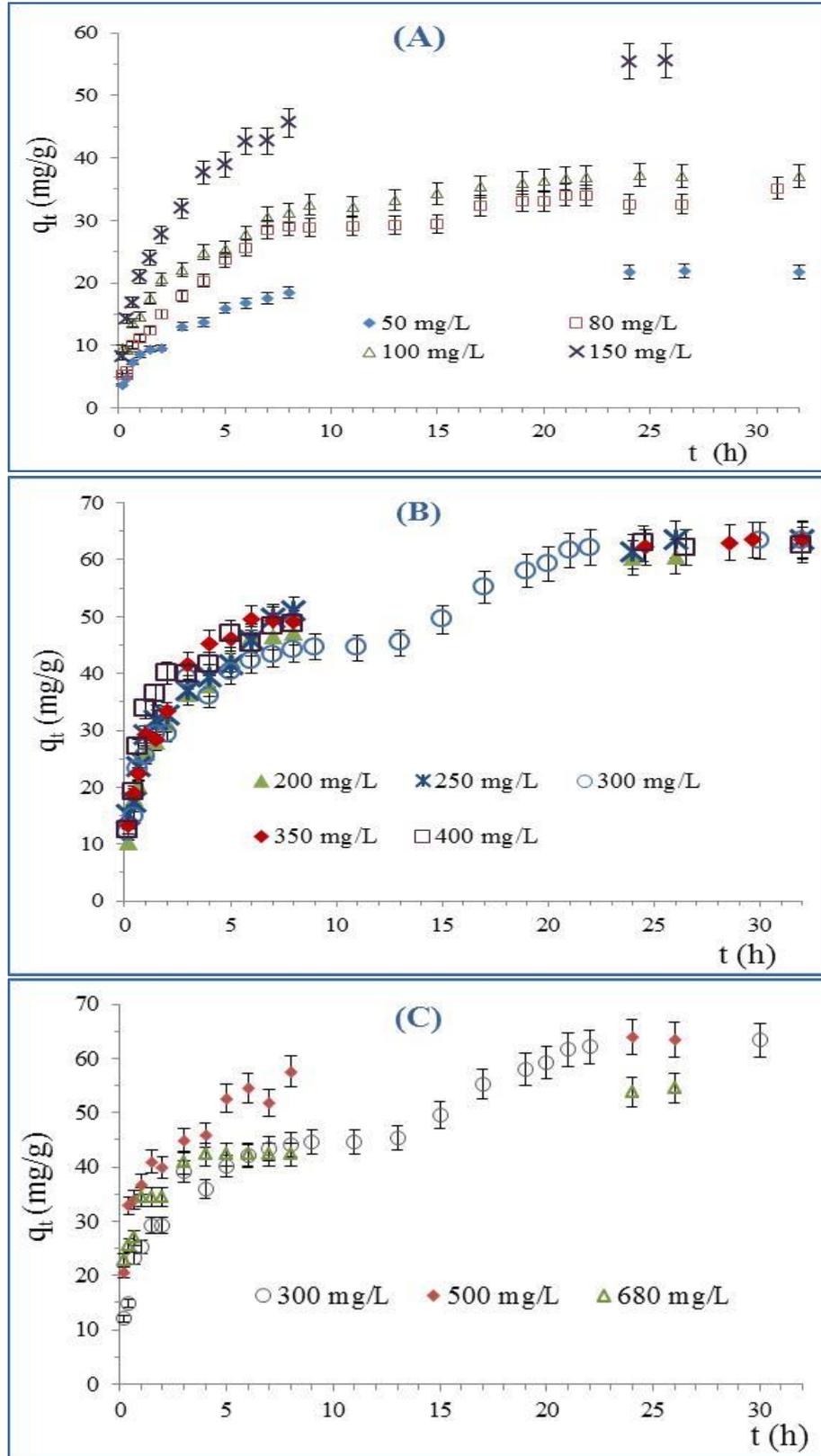


Figure 8 : Effet de la concentration initiale, sur la cinétique de sorption de BM ( $V = 1$  L,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630\text{-}2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm. (A) : En deçà de la saturation. (B) : Saturation observée. (C) : Déclin de capacité.

### 3.3.2 Variations de pH et cinétique de sorption

Les valeurs de pH enregistrées au cours des cinétiques de sorption, montrent une augmentation pour l'ensemble des concentrations initiales étudiées : augmentation rapide aux premiers temps de contact, puis modérée. Pour des solutions diluées de BM, une valeur stable (palier de pH) est atteinte au bout de 5 heures : longtemps avant l'établissement de l'équilibre de sorption de BM. Dans le cas de solutions de BM plus concentrées (vérifiant le maximum de sorption de BM), les fluctuations de pH se prolongent jusqu'à 20-21 h de contact. Le palier de pH est obtenu en même temps que l'équilibre final de sorption de BM est atteint. Ainsi, la sorption de BM sur SML, s'accompagne de diminution simultanée d'ions  $H_3O^+$  en solution. Des exemples de ces variations concomitantes de  $q_t$  et pH sont illustrées sur la Figure 9, pour deux valeurs typiques du paramètre  $C_0$  (avant et à saturation).

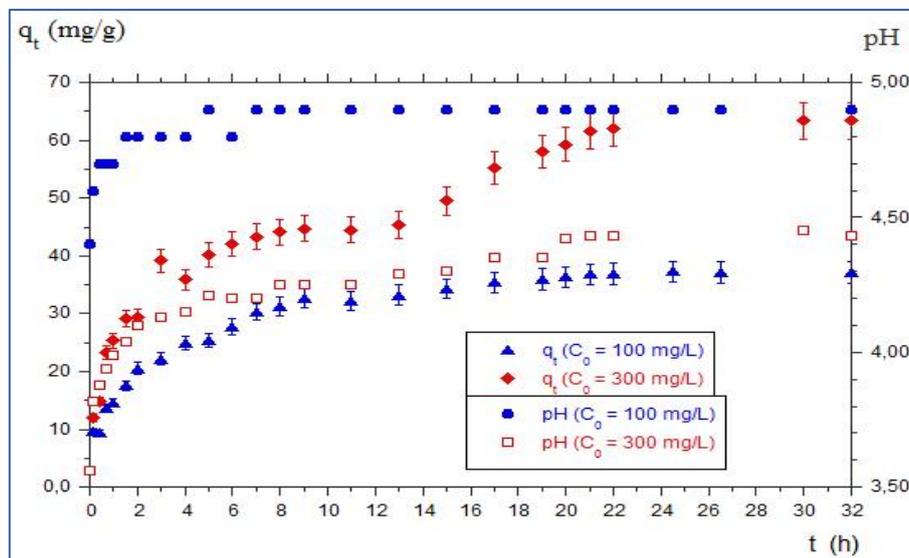


Figure 9 : Variations simultanées de pH et  $q_t$  pendant la sorption de BM ( $C_0 = 100$  et 300 mg/L ;  $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

Les variations simultanées de pH et  $q_t$ , ont également été observées dans l'étude de l'influence du reste des autres paramètres sur la cinétique de sorption : tant que le pH de la solution de BM n'est pas ajusté, nous avons constaté que la fixation de BM s'accompagne d'une augmentation de pH.

### 3.4 Influence de la taille des particules du sorbant

Les courbes de cinétique de sorption mettant en jeu l'influence de la taille des particules, sont regroupées sur la Figure 10. Ces courbes indiquent que la diminution de la taille des particules est globalement, en faveur de l'augmentation

de  $q_e$ . En balayant tout le domaine considéré pour les tailles, l'écart entre les capacités à l'équilibre obtenues, est d'environ 15 mg/g (soit ~ 40 % de la plus grande valeur obtenue). Comme signalé précédemment, la sorption de BM sur des particules de SML, est accompagnée d'augmentation simultanée de pH pour toutes les gammes de tailles examinées. Ces augmentations de pH au cours de la sorption sont illustrées sur la Figure 11.

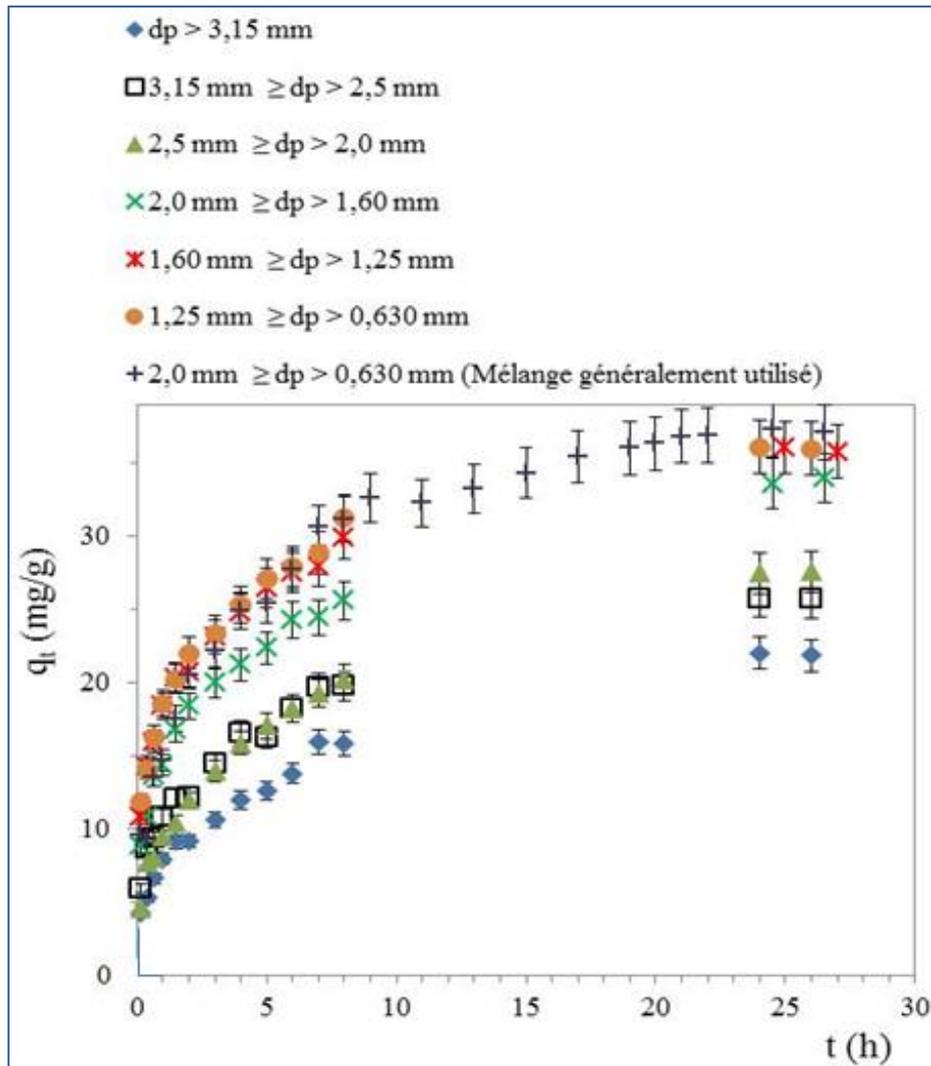


Figure 10 : Effet de la granulométrie sur la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML. Vitesse d'agitation = 400 rpm.

L'augmentation globale de  $q_e$  lorsque la taille des particules diminue, a été soulignée auparavant dans la littérature ((Dogan et al., 2008 et 2009), (Ferrero, 2007)) et s'expliquerait par une augmentation de la surface (Dogan et al., 2009). Il s'agirait, dans le cas du présent travail, non seulement d'augmentation de surface, en l'occurrence surface externe, mais aussi de meilleur accès à de la surface plus

interne, du fait de découpage plus fin. Par ailleurs, l'augmentation globale de  $q_e$  s'est accompagnée d'augmentation globale des vitesses de sorption c'est à dire de diminution de résistance au transfert de matière (Dogan et al., 2009). Ferrero (2007) indique l'augmentation non seulement de  $q_e$  mais aussi de  $q_{max}$ , lorsque les particules sont plus fines.

L'incidence de la diminution de la taille des particules du sorbant est évoquée différemment par d'autres auteurs, qui la rapportent en termes de décoloration plus importante en rapport avec surface plus grande (Gong et al., 2005), (El-Halwany, 2010) et (Ponusami et al., 2008).

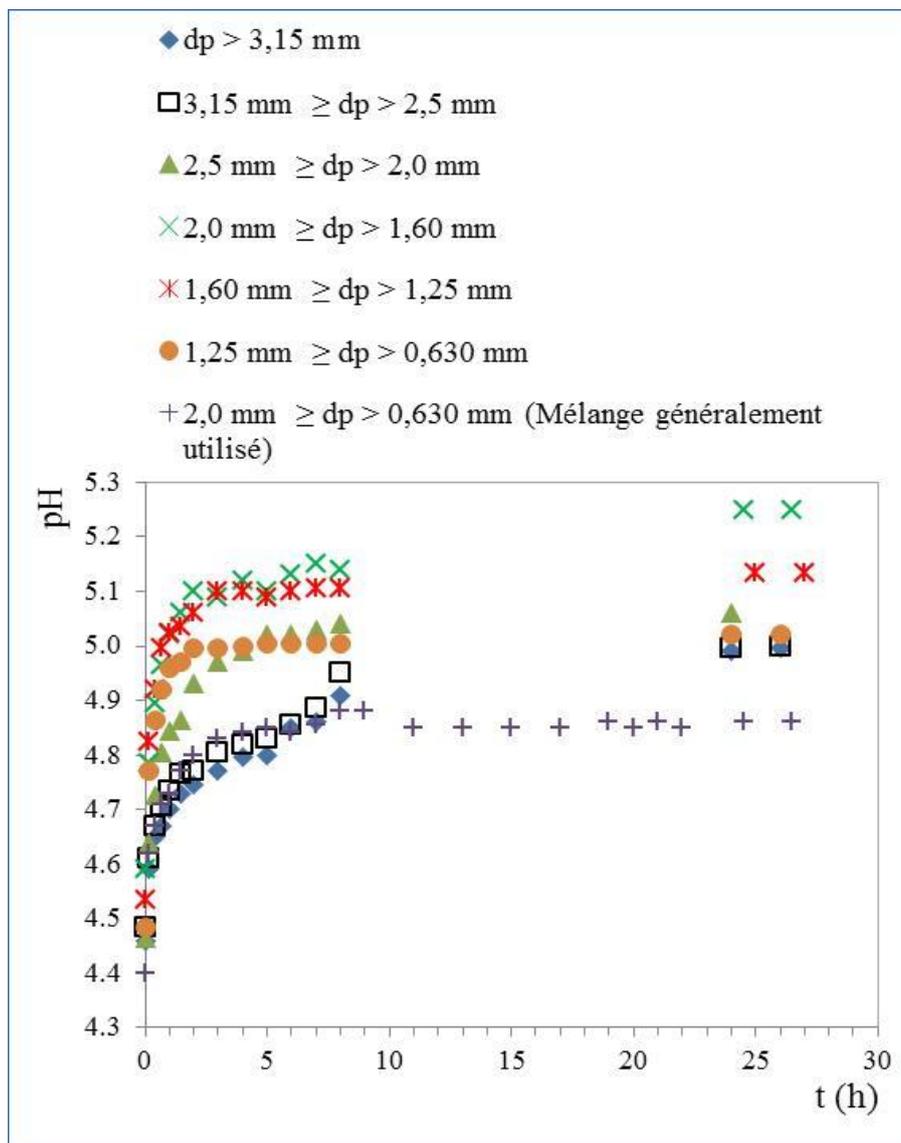


Figure 11 : Influence de la granulométrie sur l'évolution de pH au cours du temps pendant la sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C) et sur 1 g de SML. Vitesse d'agitation = 400 rpm.

Cependant l'examen plus en détail de la Figure 10, montre que  $q_e$  (de même que  $q_t$  pour toute valeur donnée de temps  $t$ ) augmente, lorsque la taille des particules, passe de  $d_p > 3,15$  mm à  $d_p$  compris entre 3,15 et 2,5 mm ; mais une diminution supplémentaire vers une taille entre 2,5 mm et 2,0 mm ne s'accompagne (aux erreurs expérimentales près) d'aucune nouvelle augmentation de quantité sorbée de BM. Pour obtenir une telle augmentation, il faut davantage diminuer la taille des particules : entre 2,0 et 1,60 mm. Il est intéressant de noter que pour une taille encore plus fine, entre 1,60 et 1,25 mm, la différence se situe surtout au niveau des branches de courbes "entre zéro et huit heures" (celle pour 1,60 - 1,25 mm est plus relevée que celle pour 2,0 - 1,60 mm) ; mais les branches de courbes à l'équilibre de sorption sont pratiquement confondues. Ceci exprime clairement que les vitesses initiales de sorption augmentent quand la gamme de taille évolue de 2,0 - 1,60 mm à 1,60 - 1,25 mm, mais que les surfaces les plus internes finissent par être similairement occupées ; de plus les surfaces internes contribuent le mieux à la sorption. Un découpage plus poussé entre 1,25 et 0,630 mm n'apporte aucune amélioration de  $q_e$ .

Ces évolutions assez particulières de quantités sorbées avec la taille des particules du sorbant, est en rapport avec la morphologie remarquable révélée par le MEB. La structure fibreuse longiligne découpée plus finement ( $d_p > 3,15$  mm puis  $d_p$  entre 3,15 et 2,5 mm) permet d'augmenter de façon classique et attendue la surface externe et rend l'intérieur des fibres plus accessible à la sorption. Le découpage pour aboutir à des particules plus petites ( $2,5 \text{ mm} \geq d_p > 2,0$  mm) et qui en théorie devrait augmenter la surface externe, ne donne pas d'augmentation de  $q_e$ . Cela signifie que la sorption se fait davantage dans la structure interne creuse de ce sorbant ; cette conclusion serait du reste, en adéquation avec les temps d'équilibre assez longs nécessaires à la diffusion de BM vers ces sites internes. Donc, ce découpage supplémentaire n'a pas mis plus à nu, des surfaces plus internes ; pour y arriver, un découpage encore plus fin ( $2,0 \text{ mm} \geq d_p > 1,60$  mm) est nécessaire pour faire accéder plus facilement le sorbat vers les surfaces internes des structures hélicoïdales et des parois creuses des vaisseaux conducteurs visualisés au MEB. La valeur de  $q_e$  (et de chaque  $q_t$ ) ne subit aucune modification notable lorsque la taille diminue encore ( $1,60 \text{ mm} \geq d_p > 0,630$  mm) et de plus les temps d'équilibre sont restés les mêmes pour tous les domaines de tailles investis, cela suggère que les entités de BM doivent toujours diffuser vers le cœur de la structure longiligne creuse à travers des voies complexes et finissent probablement par diffuser encore plus loin vers les différentes cavités présentes sur ce matériau complexe. En conclusion : Un certain niveau de fragmentation est suffisant pour rendre, le plus accessible possible, les surfaces les plus internes. Ces surfaces sont elles-mêmes, une voie d'accès à des cavités qui justifient de l'essentiel des quantités sorbées et des phénomènes de diffusion lente.

En dehors de cette étude de l'effet de taille des particules, le reste des expériences de sorption a été fait avec des particules dont  $d_p$  est compris entre 2,0 mm et 0,630 mm ; avec 59,6 % de particules de taille 1,60 - 2,0 mm, 18,5 % de taille 1,25 - 1,60 mm et 21,9 % de taille 0,630 - 1,25 mm. La courbe cinétique d'un tel mélange coïncide avec celle des deux granulométries les plus fines. Ces deux granulométries ont donné des courbes qui ne se distinguent de la courbe relative à la taille 1,60 - 2 mm que légèrement entre 0 et 8 h et se confondent à l'équilibre (Figure 10).

En conclusion, il s'avère que dans l'intervalle 0,630 - 2,0 mm, il n'y a pas d'incidence particulière de diminution de taille des particules sur les performances de sorption. Ce résultat constitue un atout pour ce sorbant : les opérations coûteuses de broyage pour obtenir des particules très fines sont épargnées, et les opérations de filtration du sorbant après sorption s'en trouveront simplifiées (De Oliveira Brito et al., 2010).

### 3.5 Influence de la force ionique du milieu

Les effluents des industries textiles contiennent, en dehors des colorants, de nombreux produits chimiques, dont les sels utilisés dans les étapes antérieures à la teinture. La présence de ces sels peut influencer considérablement la sorption des colorants pendant le traitement de ces effluents.

Les courbes de Figure 12 illustrent l'impact de la force ionique de la solution, sur la sorption de BM par les tiges de chardons.

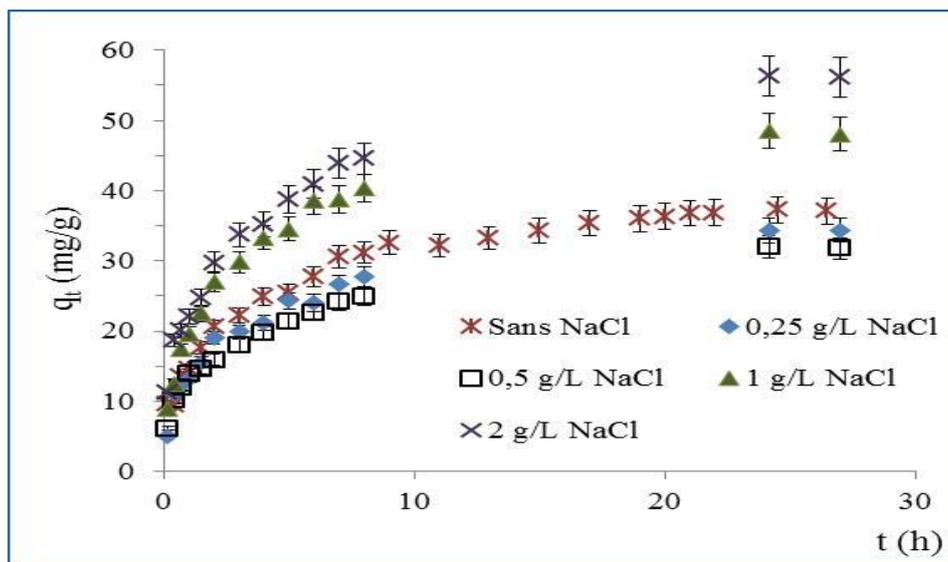


Figure 12 : Effet de la force ionique sur la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C), sur 1 g SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

Pour faire varier la force ionique, nous avons procédé par addition de quantités variables de NaCl (entre 0,25 g/L et 2 g/L), dans des solutions de BM ( $C_0 = 100$  mg/L). Comme dans l'ensemble des études d'influence de paramètres (voir Paragraphes ci-dessus) sur la sorption de BM par les tiges de chardons, notre intérêt s'est porté sur les variations de pH, concomitantes à la sorption. Les courbes de variation du pH pendant la sorption sont regroupées sur la Figure 13 et la sorption de BM s'est encore accompagnée d'une augmentation de pH ; à toute valeur de force ionique envisagée.

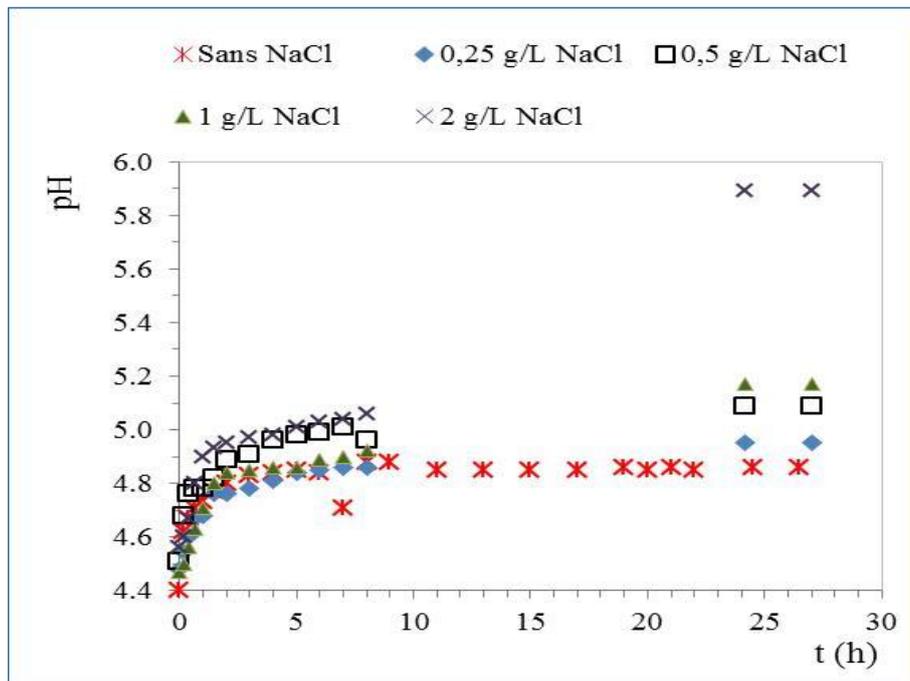


Figure 13 : Influence de la force ionique sur les variations de pH pendant la sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

L'examen de la Figure 12, montre que la présence de NaCl (0,25 – 0,5 g/L), s'accompagne de faible diminution de  $q_t$  et  $q_e$  par rapport au cas où le sel est absent. Une diminution plus importante de  $q_t$  et  $q_e$  aurait été attendue en augmentant davantage la concentration en NaCl. Le résultat réel obtenu a été une nette amélioration de  $q_t$  et  $q_e$ , lorsque la concentration de NaCl est passée à 1 puis 2 g/L. Des phénomènes différents semblent occasionner des effets antagonistes et la primauté de l'un sur l'autre dépendrait du domaine de concentration du sel ajouté.

Fedoseeva et al. (2010) ont montré que lorsque la force ionique du milieu augmente, le colorant peut former des agrégats. Le colorant montre moins d'affinité pour la solution et la sorption est ainsi favorisée. D'autres études publiées font

également, part de l'augmentation de  $q_e$  avec l'augmentation de la quantité de sel ajouté : Dogan et al. (2007), de même que Dogan et al. (2008) et (2009) ont aussi observé l'amélioration de sorption de BM sur des argiles et des écorces de noisettes ; amélioration qu'ils expliquent par une plus grande dissociation ionique du colorant suite à l'élévation de la force ionique. L'effet de force ionique importante pour augmenter la quantité sorbée, est exploité avec une toute autre stratégie par Batzias et Sidiras (2007) : ces auteurs ont traité (préalablement à la sorption) des sorbants lignocellulosiques avec des sels. Ces sorbants traités ont présenté de meilleures capacités. Cette amélioration est attribuée à un meilleur gonflement du sorbant et donc une plus grande ouverture de ses structures : cela rend les surfaces internes plus accessibles et augmente les sites de sorption.

Au contraire, Han et al. (2007) et Janos et al. (2009), obtiennent une moins bonne sorption de BM, lorsque la quantité de sel dissous augmente ; cette diminution est attribuée à un phénomène de compétition entre les cations du sel et les cations du colorant. Wang et al. (2008) et Weng et al. (2009) ajoutent à la compétition entre cations du sel et du colorant, un phénomène de compression de la double couche électrique (induit par l'augmentation de la force ionique) ; mais Chen, H. et al. (2011) évoquent une expansion de la double couche électrique quand la force ionique augmente pour justifier la diminution de sorption de BM.

Dans le cas présent des tiges de chardons, la légère diminution de sorption de BM lorsque la concentration de NaCl passe successivement de 0 à 0,25 puis 0,5 g/L, ne peut absolument pas être mise sur le compte d'une compétition entre  $\text{Na}^+$  et le cation du colorant : en effet toute fixation de  $\text{Na}^+$  a été écartée à l'occasion des mesures de  $p_{cn}$  et de  $p_{ie}$ . Cette diminution pourrait s'expliquer par un effet d'écran occasionné par les ions du sel ajouté, vis-à-vis de l'attraction électrostatique entre les cations du colorant et la surface négative du sorbant. Lorsque la force ionique augmente davantage (concentration de NaCl : 0,5 – 2 g/L), cet effet d'écran est largement contrebalancé par l'ensemble des phénomènes (avec des contributions qui restent à explorer) sus-cités susceptibles d'augmenter la sorption quand la force ionique augmente.

L'existence d'effets antagonistes de la force ionique sur la sorption de BM est confortée par les résultats de certaines études dans lesquelles la sorption n'est pratiquement pas impactée par l'effet d'addition de sel, probablement en raison d'annulation réciproque des influences en sens opposées. Ainsi, Janos et al. (2009) et Janos et al. (2003) obtiennent des capacités de sorption de BM presque inchangées sur les sciures traitées de certains bois et sur des cendres volantes ; quand la force ionique du milieu est modifiée.

L'effet global de la force ionique sur la sorption de BM sur les tiges de chardons, constitue un atout majeur dans l'exploitation envisageable de ce matériau

dans une remédiation à la pollution causée par les rejets liquides d'effluents textiles ; en effet la présence de sels en quantité importante dans ces rejets favoriserait la sorption de colorants basiques.

### 3.6 Effet du pH initial

Les résultats de l'impact des modifications de pH initial sur la cinétique de sorption sont traduits par les courbes  $q_t = f(t)$  pour chaque valeur initiale de pH de la solution de BM à 100 mg/L. Ces courbes sont représentées sur la Figure 14 et concernent :

- Les valeurs initiales de pH ajustées par HCl (pH = 3 et 4).
- Le pH naturel de la solution de BM, sans aucun ajustement ; ce pH a été mesuré de l'ordre de 4,4 dans le cas de BM à 100 mg/L.
- Les valeurs initiales de pH ajustées par NaOH (pH = 5 ; 6 ; 7 et 8).

Les courbes relatives aux valeurs initiales de pH = 9 et 10 ont été volontairement omises sur la Figure 14, pour des raisons de clarté (ces courbes sont confondues avec les courbes relatives à pH initial = 7 et 8). Par ailleurs la courbe relative à la valeur 2 de pH initial, a été également omise en raison de faibles quantités fixées ( $q_e = 5,2$  mg/g).

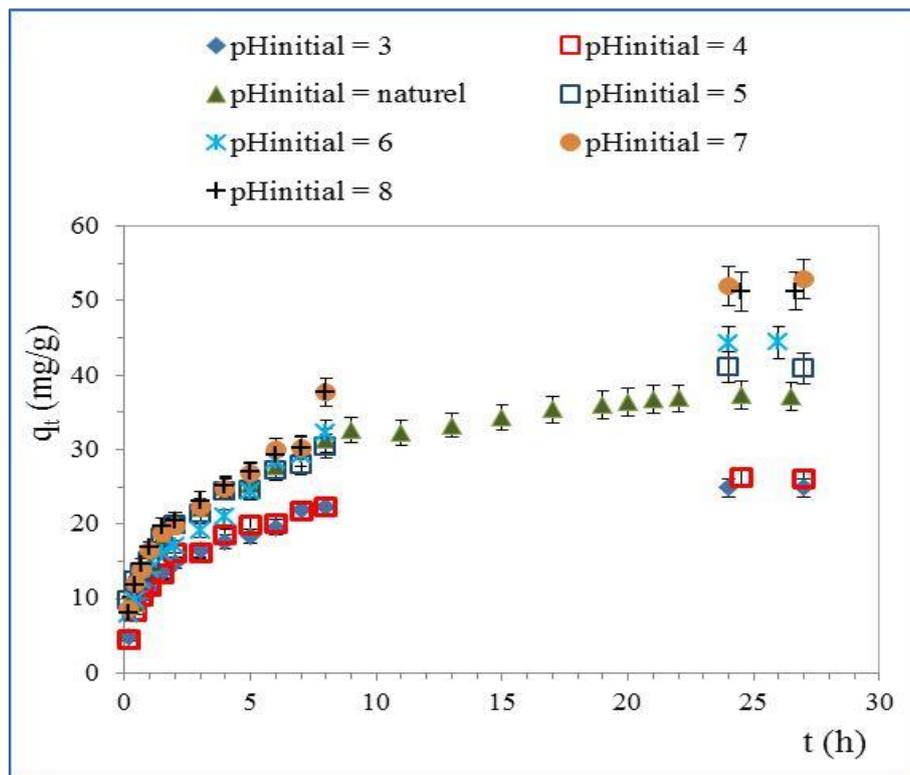


Figure 14 : Impact du pH initial sur la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

L'examen de la Figure 14 montre que la sorption est favorisée par une augmentation de la valeur du pH initial. Les résultats de la sorption en fonction de valeur initiale du pH, sont globalement en accord avec les résultats de mesure de potentiel zêta : ces derniers indiquent que la charge totale de la surface devient négative au-delà du pH du point isoélectrique c'est-à-dire  $\sim 2,6$ . Cette charge négative – responsable d'interactions électrostatique avec le cation de BM – augmente en valeur absolue avec l'augmentation du pH et atteint un palier à partir de pH légèrement supérieur à 5. Cependant, pour pH = 2, si la sorption est faible elle n'est toutefois pas nulle et cela pourrait indiquer qu'à pH inférieur à  $p_i$  il subsiste des charges négatives, au moins partielles, en surface. D'ailleurs, à pH initial = 2, la valeur obtenue – la plus faible :  $q_e = 5,2$  mg/g – est du même ordre que celles obtenues dans la sorption de BM (à la même concentration initiale) par De Oliveira Britto et al. (2010) sur des coquilles de noix, soit 4 mg/g ; ou par Ertas et al. (2010) sur des tiges de coton, soit 6 mg/g. L'écart présenté par une sorption certes faible, mais tout de même non nulle, à pH initial fortement acide est important comme phénomène à signaler car il doit mettre en garde contre une interprétation simpliste de la sorption de BM sur ce matériau d'origine biologique (donc complexe) : interprétation réduite à l'unique interaction électrostatique entre la surface et les cations du colorant ou les cations  $H_3O^+$ . À pH fortement acide, Djilali et al., (2016) constatent une décoloration de 45 % sur des sciures de bois ; Kavitha et Namasivayam (2007), obtiennent une décoloration de solution de BM à hauteur de 90% sur des fibres de noix de coco carbonisées ; Gaedi et al. (2014) reportent des décolorations allant de 80 à 90 % selon la concentration initiale de BM sur des pédicelles de cacahuètes carbonisées ; Senthil Kumar et al. (2014) indiquent  $\sim 45$  % de décoloration sur des graines de moutarde. Fu et al. (2015) réalisent la sorption de 31,44 mg de BM sur 1 g de polymère de synthèse (polydopamine), à pH = 2 c'est-à-dire à pH vérifiant une charge totale de l'adsorbant largement positive : Ce dernier résultat révèle que la fixation de BM ne peut pas obéir à la simple interaction électrostatique.

Dans le cas de SML, les meilleurs résultats de sorption sont obtenus dès que pH initial atteint la valeur de 7, c'est-à-dire sans nécessiter un apport considérable de base pour ajuster le pH : Un atout supplémentaire dans une utilisation possible de ce sorbant dans un traitement de pollution aux colorants basiques.

Les variations de pH au cours de la sorption de BM sur les tiges de chardons, ont été suivies à différentes valeurs initiales du pH de la solution de BM. Ces courbes sont reportées sur la Figure 15. Seule la courbe relative à pH initial = 2, a été omise, en raison de la constance du pH durant la sorption. Cette valeur constante ne constitue pas de surprise, étant donné le caractère pseudo-tampon d'une solution aussi acide.

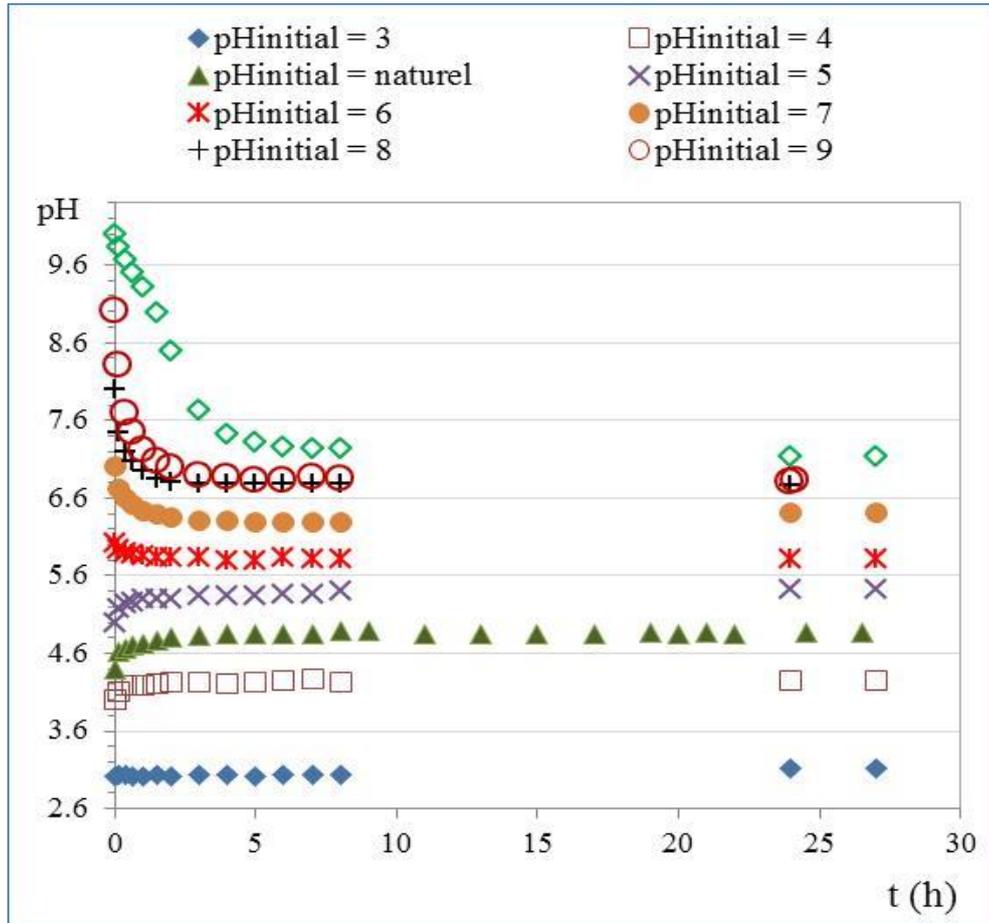


Figure 15 : Influence du pH initial sur les variations de pH pendant la sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C et) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

La Figure 15 montre que pour des valeurs initiales de pH variant de 3 à 5 (dont la valeur du pH naturel de BM à 100 mg/L), la sorption de BM s'accompagne d'augmentation de pH. Par contre lorsque le pH initial varie de 6 à 10, la sorption s'accompagne de diminution de pH. De plus, les courbes croissantes de pH et les courbes décroissantes de pH de la Figure 15 sont séparées par une droite frontière parallèle à l'axe des temps et d'équation  $\text{pH} = 5,6$ ; soit la valeur assez courante du pH de l'eau distillée : tout se passe comme si la sorption de BM tendait à aligner le pH final sur celui de l'eau distillée.

Par ailleurs, lorsque la sorption s'accompagne d'augmentation de pH, cela signifie qu'il se produit en parallèle soit, fixation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , soit relargage d'ions  $\text{OH}^-$ . Si c'était une fixation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , compétitive avec les cations de BM, cette compétition aurait donné l'avantage aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , à pH fortement acide et n'aurait laissé place à aucune sorption de BM, dans un tel milieu.

De la même façon lorsque la sorption s'accompagne de diminution de pH, cela signifie qu'il se produit en parallèle soit fixation d'ions  $\text{OH}^-$ , soit relargage

d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La diminution de pH est observée seulement dans le cas où le pH initial de la solution atteint ou dépasse la valeur 6. Dans ce domaine de pH la surface est globalement chargée négativement, mais cela n'exclut pas l'existence de certaines charges positives en quantité minoritaire : par suite, la fixation de  $\text{OH}^-$  est envisageable. À ce stade les investigations sont insuffisantes pour expliquer les variations de pH au cours de la sorption. Néanmoins, ces variations de pH seraient plus logiquement attribuables aux ions  $\text{OH}^-$  relargués pendant la sorption dans tout milieu de pH initial  $\leq 5$  ; tandis que, lorsque le milieu devient plus basique ce relargage serait inhibé et on assisterait à une fixation des ions  $\text{OH}^-$  devenus trop nombreux, sur le peu de sites positifs présents sur le sorbant.

Le rapport entre le paramètre pH et le processus de sorption, de BM sur ce matériau d'origine biologique est un rapport complexe. Cette complexité est mise en évidence non seulement par les variations de pH obtenues au cours de la sorption (ces variations ont été relevées sur toutes les cinétiques de sorption) ; mais aussi par l'évolution de  $q_t$  et  $q_e$  en fonction de la valeur initiale de pH. En effet, les mesures de potentiel zêta ont montré que la surface de SML acquiert la charge négative la plus importante en valeur absolue, à pH légèrement supérieur à 5 ; cela devrait conduire à la meilleure quantité sorbée lorsque pH initial  $> 5$ . En réalité, la meilleure sorption ne se fait qu'à partir de pH initial  $\geq 7$  et dans l'intervalle de pH entre 5 et 7 on assiste à un changement de tendance dans les variations de pH au cours de la sorption (courbes  $\text{pH} = f(t)$  croissantes quand pH initial  $\leq 5$  et décroissantes quand pH initial  $\geq 6$ ).

Les références bibliographiques évoquant la dépendance de la sorption de BM vis-à-vis du pH initial sont nombreuses ; les suivantes ne sont pas exhaustives : Annaduraï et al. (2002), Gong et al. (2005), Vadivelan et Vasanth Kumar (2005), Dogan et al. (2009), Weng et al. (2009), Ponnusami et al. (2009), De Oliveira Brito et al. (2009), Ertas et al. (2010), Senthil Kumar et al. (2014). Ces études s'accordent en général à remarquer que : le pH de la solution affecte aussi bien la charge de surface, que la fixation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (avec compétition éventuelle vis-à-vis de  $\text{BM}^+$ ), ou des ions  $\text{OH}^-$ . Par la suite, comme la charge de la surface est positive à  $\text{pH} < \text{p}i_e$  (ou  $\text{p}c_n$ ) et est négative au-delà, les valeurs  $q_e$  augmentent avec le pH initial dans le cas de tout colorant cationique (et inversement pour tout colorant anionique).

En revanche, peu de travaux publiés évoquent les variations de pH au cours de la sorption de BM. Sans plus de détails, Oliveira et al. (2008) signalent que chaque test de sorption est suivi de la mesure du pH final qui évolue vers le pH de charge nulle. Janos et al. (2009), reportent que la sorption de BM sur des sciures de bois, s'accompagne de diminution des valeurs de pH depuis 5,5 et jusqu'à 4,1 ; cette diminution constitue pour ces auteurs une preuve de chimisorption basée sur un échange ionique!

Pour clore les commentaires sur les résultats expérimentaux obtenus avec l'effet du pH initial sur la sorption de BM sur SML, une remarque s'impose : elle concerne l'amélioration de  $q_e$  depuis  $\sim 38$  mg/g jusqu'à  $\sim 53$  mg/g entre un pH initial non ajusté et pH initial  $\geq 7$ . Cette amélioration reste la même que celle obtenue sans intervention sur la force ionique puis en présence de 2 g NaCl /L ; soit  $\sim 57$  mg/g. Ainsi, au regard de la complexité de l'évolution de la capacité de sorption de BM sur SML en fonction des paramètres pH et force ionique, cela nous autorise à envisager que l'influence du paramètre pH peut aussi être examinée sous l'angle de modification de la force ionique. Des investigations supplémentaires dans cette optique, pourraient éclairer davantage le mécanisme de sorption de BM sur les tiges de chardons.

### 3.7 Influence de la température

L'influence de la température sur la cinétique de sorption de BM sur SML est illustrée par les courbes  $q_t = f(t)$  de la Figure 16.

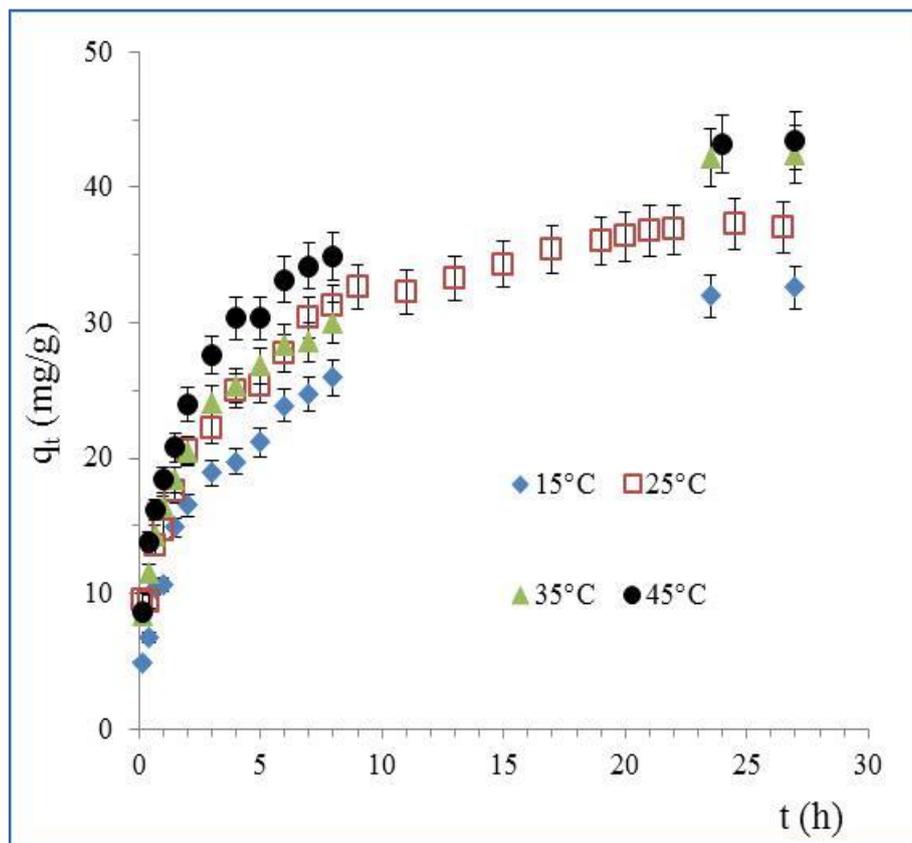


Figure 16 : Influence de la température sur la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Vitesse d'agitation = 400 rpm.

Ces courbes montrent globalement que l'augmentation de température favorise la sorption de BM sur les tiges de chardons : celle-ci s'avère endothermique. Pour la même valeur de temps, la quantité fixée  $q_t$  (en mg/g) est plus importante à 25 °C qu'à 15 °C et de même,  $q_e$  passe de ~ 32 mg/g à ~ 38 mg/g. Une augmentation de 10 °C supplémentaires, donne une branche de courbe 0 – 8 h confondue (aux erreurs expérimentales près) avec la branche similaire relative à 25 °C ; toutefois les branches de courbes relatives aux équilibres de sorption, sont distinguées aux deux températures :  $q_t \sim 42$  mg/g à 35 °C au lieu de ~ 38 mg/g à 25 °C. Lorsque la température s'élève de 35 °C à 45 °C, la quantité sorbée reste inchangée, tandis que la quantité sorbée à tout instant  $t$  compris entre 0 et 8 h, est plus importante à 45 °C qu'à 35 °C.

Globalement, les variations de  $q_t$  et  $q_e$  sont modérées et d'autant plus modérées que la température augmente. Les tiges de chardons s'offrent ainsi gracieusement à une possible exploitation comme remède à la pollution colorée, ce matériau fixe mieux le bleu de méthylène quand la température augmente. Dans la pratique, d'une part les effluents textiles sont plutôt déversés chauds et quand bien même ces températures devraient baisser (en attendant d'arriver à l'étape de traitement par sorption), les tiges de chardons utilisées comme sorbant, n'en seraient pas moins performantes, puisque l'effet endothermique est modéré.

#### **4. Performances de SML Comparées à d'autres sorbants lignocellulosiques en solution diluée de BM**

Une solution de BM à 100 mg/L, constitue un modèle de solution à décolorer par sorption sur matériaux low-cost : Le Tableau 4, est un recueil des résultats obtenus sur différents sorbants lignocellulosiques décrits dans la littérature (sous des conditions opératoires données) ; en comparaison des résultats relatifs aux tiges de chardons.

L'examen de ce tableau confirme que les tiges de chardons s'avèrent intéressantes comme sorbant pour éliminer un colorant basique en solution relativement diluée. De plus ce matériau présente une résistance mécanique remarquable. Les dimensions raisonnables des particules de ce sorbant épargnent des frais excessifs de broyage. Ces économies s'ajoutent à celles réalisées sur le peu d'eau nécessaire à son lavage.

Tableau 4 : Performances de décoloration d'une solution à 100 mg/L de BM par différents sorbants lignocellulosiques, comparés aux tiges de chardons.

Sorbants	Traitements préalables (les opérations sont décrites en chaîne)	Tailles des particules	T (°C) <sup>-1</sup>	Dose (g/L) <sup>-1</sup>	Temps d'équi- libre expéri- mental (h) <sup>-1</sup>	pH initial	<b>Q<sub>e</sub> exp</b> (mg/g) <sup>-1</sup>	Références
Coquilles de noix du Brésil	Broyage, lavage à l'eau distillée, four (105 °C ; 24 h), tamisage et conservation en flacons fermés.	710-500 µm	Ambiante	100	2	Naturel = 6,5	<b>4</b>	De Oliveira Brito et al. (2010)
Noyaux de dattes	-	0,5-1 mm Ø	20	10	1	Naturel = 6,3	<b>9</b>	Belala et al. (2011)
Déchets de feuilles de palmier dattier	Lavage à l'eau distillée (éliminer saletés adhérentes), séchage à 100°C, broyage et tamisage.	0,5-1 mm Ø x 0,2-0,5 mm			2		<b>8</b>	
Graines de moutarde	Lavage à l'eau bi-distillée (éliminer saletés), séchage (éliminer humidité) , broyage en poudre fine et tamisage.	42 mesh	30	6	1,5	8	<b>11</b>	Senthil Kumar et al. (2014)
Peau de banane	Séchage, broyage, lavage intense à l'eau dé-ionisée, four (100- 120 °C ; 24 h), tamisage.	≤ 5 mm	30	1	1	6-7	<b>16</b>	Annadurai et al. (2002)
Peau d'orange						> 7	<b>14</b>	
Tiges de coton	Broyage (moulin Willey), four (105 °C ; 24 h), séchage et tamisage.	200 mesh	20	5	1,5	Naturel = 6,33	<b>6</b>	Ertas et al. (2010)
Déchets de coton	Résidus des opérations de lavage mécanique pendant la filature coton,	-					<b>14</b>	
Poussière de coton	Résidus de pur coton blanc émis pendant la filature de coton.	20 mesh					<b>16</b>	

Sorbants	Traitements préalables (les opérations sont décrites en chaîne)	Tailles des particules	T (°C) <sup>-1</sup>	Dose (g/L) <sup>-1</sup>	Temps d'équilibre expérimental (h) <sup>-1</sup>	pH initial	Q <sub>e</sub> exp (mg/g) <sup>-1</sup>	Références
Balle de riz	Lavage à l'eau distillée jusqu'à absence de dégagement de couleur. Four à ventilation (60 °C ; 24 h), broyage avec robot de cuisine, tamisage et conservation en flacons de plastique.	60 -85 mesh	32	0,6	2	8	<b>16</b>	Vadivelan et Vasanth Kumar (2005)
Tiges de chardons	Découpage au sécateur (~1cm). Lavage rapide à l'eau de robinet (éliminer impuretés éventuelles). 10 g immergés dans 2 L eau distillée (400 rpm ; 25 °C ; 4h). Rinçages répétés à l'eau distillée (~ 300 mL ; 10 mn), jusqu'à pH eau distillée, Séchage étuve ventilée (~80 °C ; 24 h). Découpage hachoir manuel à lame verticale, tamisage et conservation dans récipients fermés.	<b>0,630 - 2 mm x 1 - 5 mm</b>	25	1	17	Naturel = 4,4 - 4,8	<b>38</b>	Présent travail
Coques d'arachides	Lavages abondants à l'eau de robinet (éliminer boues et saletés). Sprays d'eau distillée, four (80 °C ; à masse constante), Broyage, tamisage et conservation au dessiccateur.	60 -80 mesh	20	2	12	5	<b>45</b>	Gong et al. (2005)
Feuilles de <i>Delonix regia</i> (Flamboyant)	Lavages abondants à l'eau de robinet (éliminer saletés) des feuilles tombées, lavage à l'eau distillée, four (70 °C ; consistance croustillante). Broyage manuel puis avec robot ménager, tamisage et conservation en flacons de plastique.	125 µm	30	2	-	Naturel = 7,5	<b>42</b>	Ponnusami et al. (2009)

Sorbants	Traitements préalables (les opérations sont décrites en chaîne)	Tailles des particules	T (°C) <sup>-1</sup>	Dose (g/L) <sup>-1</sup>	Temps d'équi- libre expéri- mental (h) <sup>-1</sup>	pH initial	q <sub>e</sub> exp (mg/g) <sup>-1</sup>	Références
Coquilles de noisettes	Séchage, broyage et tamisage	0 - 75 µm	30	0,5	0,66	Naturel= 4,1 - 4,5	<b>64</b>	Doğan et al. (2009)
Feuilles de Psidium guajava (Goyavier)	Lavages abondants à l'eau de robinet (éliminer saletés) des feuilles matures, lavage à l'eau distillée, four (70 °C ; nuitée). Tri et broyage puis lavage et séchage final.	100-150 µm	30	1	0,33	Naturel = 7,6	<b>88</b>	Ponnusami et al. (2008)
Parches de café	Le sous-produit obtenu dans le procédé sec de déparchage du café est lavé à l'eau distillée (~300 mL/ 1 g ; retirer impuretés), puis four à convection (105 °C ; 5 h). Traitement avec solution de formaldéhyde à 2 %.	(9,71+/- 2,09) mm x (6,09+/- 1,75) mm	30	10	~ 6	8	<b>90</b>	Oliveira et al (2008)

## 5. Isothermes de sorption

Les isothermes expérimentales à 25 °C, de sorption de BM sur SML, sont matérialisées par les deux courbes de la Figure 17. Une première isotherme est obtenue avec des solutions de BM à pH initial naturel, tandis que la seconde concerne des solutions de BM dont le pH a été ajusté à la valeur optimale de 7 avant la mise en contact avec SML ; la valeur optimale de pH initial = 7 ayant été déduite des résultats de l'effet de pH initial sur les cinétiques de sorption (les performances de sorption sont croissantes avec le pH et se stabilisent à partir de pH=7).

Les évolutions de pH enregistrées au cours des expériences relatives à l'isotherme obtenue sans ajustement de pH, sont en accord avec celles obtenues au cours des différentes cinétiques de sorption de BM sur SML : Le pH final des

solutions de BM en équilibre avec SML-BM a toujours subi une augmentation - par rapport au pH initial des solutions de BM avant le contact avec SML - et se situe dans l'intervalle 4,1 – 5,4 contre un intervalle initial de 3,1 – 4,5.

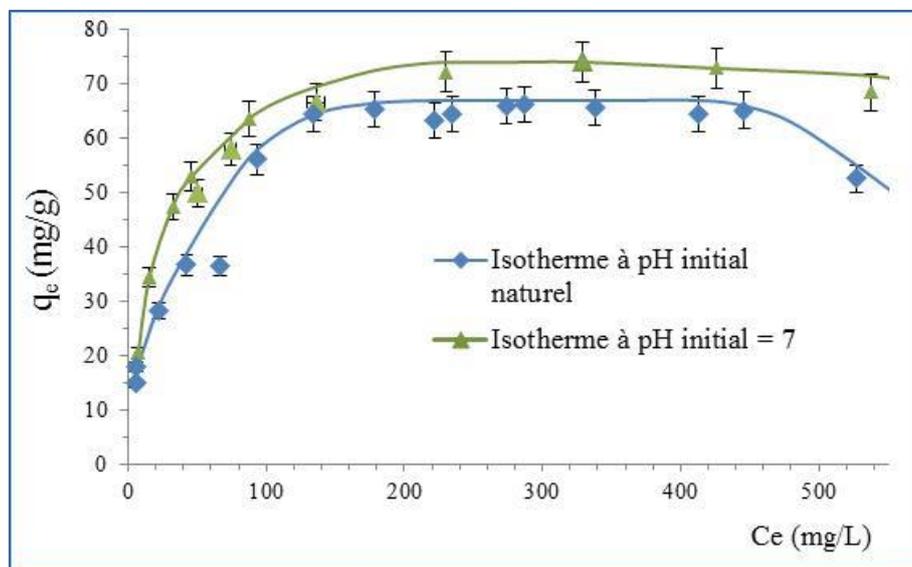


Figure 17 : Isothermes à 25 °C et pour deux valeurs du pH initial, de sorption de BM ( $V = 0,250$  L,  $C_0 =$  variable) sur 0,250 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Temps de contact = 30 h et vitesse d'agitation = 400 rpm.

Les deux isothermes expérimentales de la Figure 17, présentent globalement la même allure :

- Augmentation brusque de  $q_e$  pour les premières valeurs croissantes de  $C_e$  entre 0 et  $\sim 20$  mg/L : Il en résulte une première branche de courbe presque verticale. Ces branches de courbes sont pratiquement confondues entre les deux isothermes.

- Dans un intervalle de  $C_e$  comprise en moyenne entre 20 et 100 mg/L, l'augmentation de  $q_e$  est moins brusque mais reste conséquente, donnant naissance à une branche de courbe à profil de droite à pente élevée ; plus élevée pour pH initial = 7 que pour pH initial naturel.

- L'augmentation de  $q_e$  est ensuite nettement modérée, puis atteint un palier. La valeur  $q_{\max}$  caractéristique du palier est d'environ 65 mg/g dans le cas de l'isotherme à 25 °C obtenue en laissant libre le pH de la solution ; cette valeur est améliorée à 75 mg/g sur l'isotherme à 25 °C obtenue en imposant un pH initial = 7.

- L'aspect des deux isothermes est différencié pour les valeurs élevées de  $C_e$  : lorsque  $C_e$  dépasse 450 mg/L, l'isotherme à pH initial naturel accuse une nette

régression de la valeur de  $q_e$ . Pour  $C_e$  élevée, une branche de courbe décroissante fait suite au palier  $q_e = q_{\max}$ , sur l'isotherme à pH initial naturel.

Ainsi à 25 °C, dans tout le domaine de concentrations investi, la sorption de BM sur SML est impactée par l'augmentation à 7 du pH initial; mais l'amélioration des performances maximales de sorption est plus significative pour des valeurs de  $C_e$  entre 20 et 100 mg/L.

Si l'on omet la branche de courbe décroissante à concentrations élevées, l'allure globale obtenue pour l'isotherme (à 25 °C et à pH naturel) de sorption de BM sur SML, est largement répandue dans la littérature ((Annadurai et al., 2002), (De Oliveira Brito et al., 2010), (Dogan et al., 2008), (Ho et al., 2002), (Janos et al., 2003), (Ofomaja et Ho, 2007), (Ponnusami et al., 2009), (Sanchez-Martin et al., 2010), (Vieira et al., 2012), (Weng et al., 2009), (Yu et al., 2012)). En revanche peu d'auteurs, reportent des isothermes de sorption avec des valeurs élevées de concentrations à l'équilibre de solutions au contact des sorbants, et par suite les branches de courbes décroissantes à  $C_e$  élevées sont plutôt rarement signalées. Les seuls exemples que nous avons retrouvé (dans la limite de nos moyens bibliographiques) sont disponibles dans les références suivantes : (Kaewprasit et al., 1998), (Samiey et Dargahy, 2010).

## **6. Performances maximales de sorption de SML et d'autres sorbants lignocellulosiques**

Le Tableau 5 résume les performances maximales, vis-à-vis du bleu de méthylène, des tiges de chardons comparées à d'autres sorbants d'origine naturelle. La comparaison envisagée dans ce tableau, est limitée aux seules études faites à température ambiante avec du bleu de méthylène sur des biomasses mortes, et qui relatent des valeurs  $q_{\max}$  vérifiées expérimentalement. Nous ne retenons pas les nombreuses études qui se reportent uniquement à  $q_{\max}$  donnée par le modèle théorique de Langmuir, quand celle-ci n'a pas été vérifiée expérimentalement. De toute manière, une condition essentielle dans toute modélisation, c'est-à-dire dans la vérification de l'application d'un modèle théorique à la description de données expérimentales ; reste justement, que les données expérimentales balaient le domaine de description théorique. Le modèle théorique de Langmuir prévoit un palier  $q_{\max}$  pour les valeurs  $q_e$ , lorsque les valeurs  $C_e$  augmentent suffisamment. Par suite, l'équation de Langmuir, ne peut s'appliquer à des isothermes expérimentales arrêtées avant l'obtention de palier. De plus, dans certaines études les valeurs  $q_{\max}$  déduites du modèle de Langmuir, sont extrêmement importantes, par rapport aux valeurs expérimentales ayant permis de les calculer.

Tableau 5 : Comparaison des capacités maximales de sorption de BM sur différents sorbants lignocellulosiques ou d'origine naturelle.

Sorbants	Opérations préliminaires	Dimensions des particules	Q <sub>max</sub> (mg/g) <sup>-1</sup>	Temps d'équi-libre	T (°C) <sup>-1</sup>	pH	Doses (g de sorbant /L de solution) <sup>-1</sup>	Références
Coquilles de noix	Broyage puis lavage eau distillée	710-500 µm	<b>7,81</b>	2 h	-	naturel	100	De Oliveira Brito et al. (2010) [59]
Peau de banane	Lavage intense eau distillée (impuretés adhérentes)	< 5000 µm	<b>15,9</b>	0,75 h	30	>7	1	Annadurai et al. (2002)
Peau d'orange			<b>13,9</b>	1 h		6-7		
Son de blé ou froment	Lavage eau jusqu'à disparition de couleur	≤ 0,6 mm	<b>16,56</b>	1 h	30	-	0,5	Bulut et Aydin (2005)
Sciure de bois (Epicéa) (Picea abies)	Non reportées	0,1-0,2 mm épaisseur 2-3 mm longueur	<b>19,2</b>	< 72 h	-	5,5	20	Janos et al. (2009)
Dépouilles de vers à soie	Lavage intense eau distillée (impuretés hydrosolubles)	≤ 149 µm	<b>25,5</b>	6 h	30	7	2	Chen et al. (2011)
Déchets des palmiers Macauba (Acrocomia aculeata)	Aucun lavage	40-60 mesh	<b>25,8</b>	5 h	25	5	5	Vieira et al. (2012)
Balle de riz	Lavage eau distillée (impuretés adhérentes) et jusqu'à disparition de couleur	60-85 mesh	<b>40,6</b>	2 h	32	8	1,2	Vadivelan et Vasanth Kumar (2005)
Bagasse	Lavage éthanol puis eau	non reporté	<b>45</b>	15 h	ambiante	6	0,5	Yu et al. (2012)
Tiges de chardons	Découpage morceaux 1 cm. Lavage eau robinet (retirer poussière) puis trempage 10 g/2 L eau distillée, 400 rpm, 25 °C, 4 h. Rinçage eau distillée jusqu'à obtenir pH eau distillée.	0,630 - 2 mm (épaisseur) 1-5 mm (longueur)	<b>65</b>	21 h	25	naturel	1	Présent travail
Coquilles de noisettes	-	≤ 75 µm	<b>68,65<sup>*</sup></b>	24 h	25	naturel	5	Dogan et al. (2008)

Sorbants	Opérations préliminaires	Dimensions des particules	$Q_{\max}$ (mg/g) <sup>-1</sup>	Temps d'équi-libre	T (°C) <sup>-1</sup>	pH	Doses (g de sorbant /L de solution) <sup>-1</sup>	Références
Coquilles de noisettes	Broyage, tamisage puis lavage intense eau distillée	180-75 $\mu\text{m}$	<b>76,9</b>	1 h	20	naturel	10	Ferrero (2007) [59]
Sciure de noyer			<b>59,17</b>					
Sciure de cerisier			<b>39,84</b>					
Sciure de chêne			<b>29,94</b>					
Sciure de pin rigide			<b>26,6</b>	2 h				
Parches de café	Lavage eau (~300mL/1g)(saletés et couleurs) puis traitement contre relarguage organique et développement de moisissures, avec formaldéhyde à 2%	Non reportée	<b>90,1</b>	12 h	30	-	10	Oliveira et al. 2008
Résidu d'extraction des huiles du palmier à huile	HCl 0,02M (1 nuit) et lavage eau distillée à pH neutre	50-60 $\mu\text{m}$	<b>217,95</b>	1 h	26	7,1	0,5	Ofomaja (2007)
Feuilles de Goyavier (Psidium guajava)	Lavage eau, puis broyage et lavage eau distillée	100-150 $\mu\text{m}$	<b>295</b>	-	30	naturel	2	Ponnusami et al. (2008)
Feuilles d'ananas	Lavage eau robinet (retirer poussière)	$\leq 75 \mu\text{m}$	<b>297</b>	1 h	27	7,5	2,5	Weng et al. (2009)
Sciure de bois de charpente	Aucun lavage	250 $\mu\text{m}$	<b>694</b>	2 h	22	naturel	1	Djillali et al. (2016)

\* Valeur convertie à partir de donnée en mol/g

Dans le sens des restrictions que nous nous sommes imposé et concernant la comparaison illustrée par le Tableau 5, on peut citer Uddin et al. (2009) qui spécifient les valeurs  $q_e$  expérimentales de 9,92 et 24,76 mg/g pour les concentrations initiales respectives de 20 et 50 mg/L. Ces valeurs sont les valeurs extrêmes du domaine de concentrations initiales étudiées. Cependant, la valeur  $q_{\max}$  de Langmuir est de 85,16 mg/g : Soit trois fois la plus grande valeur mesurée. Hameed (2009 a), calcule  $q_{\max} = 557,57$  mg, tandis que son mode opératoire spécifie une dose de 2,5 g/L et des  $C_o$  comprises entre 50 et 300 mg/L ; ce qui permet d'envisager une quantité fixée de 1393,9 mg (= 2,5\*557,57) pour la masse de 2,5 g utilisée! D'autre part, sur la droite de modélisation selon Langmuir, on peut déduire une plus grande valeur de  $q_e$  de l'ordre de 100 mg/g soit 5,5 fois

plus petite que  $q_{\max}$ . Dans une autre étude, le même auteur, Hameed (2009 b), calcule selon Langmuir, une valeur  $q_{\max} = 285,7 \text{ mg/g}$ , 2,3 fois supérieure à la plus grande valeur  $q_e$  déductible de l'isotherme:  $120 \text{ mg/g}$ . (La valeur  $120 \text{ mg/g}$  est également lisible sur la cinétique de plus grande concentration initiale utilisée dans toutes les investigations, soit  $400 \text{ mg/L}$ ). Dans la référence Hameed (2009 c), un domaine expérimental de  $C_0$  avec  $80 \text{ mg/L}$  pour valeur maximale et une dose de  $2,8 \text{ g/L}$  ; permet de calculer un  $q_{\max}$  de  $457 \text{ mg/g!!}$

De l'examen du Tableau 5, Il ressort que les tiges de chardons constituent un matériau prometteur pour un usage à titre de sorbant low-cost. Avec un avantage considérable, dû à leur nature fibreuse, les tiges de chardons ont une plus grande résistance mécanique que les sorbants issus de feuilles. Dans ce sens, elles sont comparables à :

- La bagasse, et avec une meilleure capacité en sus.
- Aux coquilles de noisettes : la capacité de ces dernières est du même ordre, mais la dimension de leurs particules est nettement plus faible.

L'ensemble des résultats expérimentaux de cinétique et d'équilibre de sorption du bleu de méthylène sur les tiges de chardons, exposés dans ce chapitre, sont modélisés au chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- Abidi, N., Cabrales, L., Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **100**, 9-16.
- Anderson, S. (1949). Orientation of methylene blue molecules adsorbed on solids. *Journal of the Optical Society of America* **39(1)**, 1917-1983.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **B92**, 263–274.
- Aydın, H., Baysal, G. (2006). Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks). *Desalination* **196**, 248–259.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K. (2007). Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* **149**, 8–17.
- Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., Trouvé, G. (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* **271**, 80-87.
- Bellamy, L.J. (1966). *The Infra-red Spectra of Complex molecules*. (2nd ed). John Wiley & sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
- Benaïssa, H., Boumediene, M. (2012). Batch comparative study of sorptive properties of two varieties of almond peels for bezanyl red (acid dye) from synthetic aqueous solutions. Sixteenth International Water Technology Conference, IWTC 16. Istanbul, Turkey.
- Bose, P. K., Polavarapu, P. L. (2000). Evidence for covalent binding between copper ions and cyclodextrine cavity: a vibrational circular dichroism study. *Carbohydrate Research* **323**, 63–72.
- Bulut, Y., Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* **194**, 259–267.
- Céline, A., Goç Alves, O., Jacquemin, F., Fréour, S. (2014). Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibbers using ATR-FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **101**, 163-170.
- Chen, H., Zhao, J., Dai, G. (2011). Silkworm exuviae. A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1320-1327.
- Chen, X., Lam, K.F., Mak, S.F., Ching, W.K., NG, T.N., Yeung, K.L. (2012). Assessment of sericin biosorbent for selective dye removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20(3)**, 426-432.

- De Rosa, I. M., Kenny, J.M., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F. (2010). Morphological thermal and mechanical characterization of okra ( *Abelmoschus Esculentus*) fibers as potential reinforcement in polymer composites. *Composites Science and Technology* **70**, 116-122.
- De Oliveira Brito, S.M., Andrade, M.C., Soares, L.F., De Azevedo R.P. (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **174**, 84–92.
- Djilali, Y., Elandaloussi, E.H., Aziz, A., De Menorval, L.C. (2016). Alkaline treatment of timber sawdust: a straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society* **20**, S241 – S249.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: Equilibrium, parameters and isotherms. *Water, Air, & Soil Pollution* **192**, 141–153.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 172-181.
- Dogan, M., Ozdemir, Y., Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* **75**,701-713.
- El-Halwany, M.M. (2010). Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). *Desalination* **250**, 208-213.
- Ertas, M., Acemioglu, B., Alma, M.H., Usta, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials* **183**, 421-427.
- Fang, J.M., Sun, R.C., Tomkinson, J. (2000). Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. *Cellulose* **7**, 87-107.
- Fedoseeva, M., Fita, P., Punzi, A., Vauthey, E. (2010). Salt effect on the formation of dye aggregates at liquid-liquid interfaces studied by time-resolved surface second harmonic generation. *Journal of Physical Chemistry C* **114(32)**, 13774-13781.
- Ferrero, F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* **142**, 144–152.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., Xu., Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* **259**, 53–61.

- Galkin, S., Ammalahti, E., Kipelainen, I., Brunow, G., Hattakka, A. (1997). Characterization of milled wood lignin, from reed canary grass (*Phalaris arundinacea*). *Holzforschung* **51**, 130-134.
- Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M. (2011). Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* **171**, 1246– 1252.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials* **B121**, 247-250.
- Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J. (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 156–162.
- Hameed, B.H. (2009 a). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 939-944.
- Hameed, B.H. (2009 b). Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 344-350.
- Hameed, B.H. (2009 c). Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 233-238.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 870–875.
- Hassani, A., Vafaei, F., Karaca, S., Khataee, A.R. (2014). Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 2615–2624.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* **70**, 115-124.
- Ho, Y.S., Porter, J.F., Mckay, G., (2002). Equilibrium isotherms studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution* **141**, 1-33.
- Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research* **37**, 4938–4944.
- Janos, P., Coskun, S., Pilarova, V., Rejnek, J. (2009). Removal of basic (methylene blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology* **100**, 1450–1453.

- Jumasiah, A., Chuah, T.G., Gimbon, J., Choong, T.S.Y., Azni, I. (2005). Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies. *Desalination* **186**, 57–64.
- Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N., Ebringerova, A. (2000). FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **43**, 195-203.
- Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N., Gourlot J. P. (1998). Quality measurements application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science* **2**, 164-173.
- Kavitha, D., Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology* **98**, 14–21.
- Krassig, H.A. (1993). Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity (2nd ed.). The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers.
- Liang, C.Y., Marchessault, R.H. (1959). Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native cellulose in the region from 640 to 1700  $\text{cm}^{-1}$ . *Journal of Polymer Science* **39**, 269-278.
- Liu, D., Han, G., Huang, J., Zhang, Y. (2009). Composition and structure study of natural *Nelumbo nucifera* fiber. *Carbohydrate Polymers* **75**, 39-43.
- Marchessault, R.H. (1962). Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure Applied Chemistry* **5**, 107-129.
- Mahmoud, D.K., Mohd Salleh, M.A., Abdul Karim, W.A.W., Idris, A., Zainal Abidin, Z. (2012). Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **181-182**, 449-457.
- Mullet, M., Fievet, P., Szymczyk, A., Foissy, A., Reggiani, J-C., Pagetti, J. (1999). A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes. *Desalination* **121**, 41-48.
- Nasuha, N., Hameed, B.H., Mohd Din, A.T. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* **175**, 126–132.
- Nasuha, N., Hameed, B.H. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal* **166**, 783–786.
- Nelson, M. L., O'Connor, R. T. (1964). Relation of certain infra-red bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infra-red ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science* **8**, 1325-1341.

- Ofomaja, A.E. (2007). Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake onto palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal* **126**, 35–43.
- Ofomaja, A.E., Ho, Y.H. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments* **74**, 60-66.
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha., S.D.F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* **155**, 507–512.
- Olsson, A.M., Salmen, L. (2004). The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research* **339**, 813–818.
- Ovchinnikov, O.V., Chernykh, S.V., Smirnov, M.S., Alpatova, D.V., Vorob'eva, R.P., Latyshev, A.N., Evlev, A.B., Utekhin, A.N., Lukin, A.N. (2007). Analysis of interaction between the organic dye methylene blue and the surface of AgCl(I) microcrystals. *Journal of Applied Spectroscopy* **74(6)**, 809-816.
- Pastorova, I., Botto, R.E., Arisz, P.W., Boon, J.J. (1994). Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR and NMR study. *Carbohydrate Research* **262**, 27-47.
- Pavan, F.A., Camacho, E.S., Lima, E.C., Dotto, G.L., Branco, V.T.A., Dias, S.L.P. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 230-238.
- Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Gushikem, Y. (2008). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology* **99**, 3162–3165.
- Peng, H., Luo, Q., Ruan, R., Zhang, J., Liu, Y. (2014). Structural features of lignin and lignin-carbohydrate complexes from bamboo (*Phyllostachys Pubescens* Mazel). *BioResouces* **9(1)**, 1276-1289.
- Ponnusami, V., Gunasekar, V., Srivastava, S.N. (2009). Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis. *Journal of Hazardous Materials* **169**, 119–127.
- Ponnusami,V., Vikram, S., Srivastava, S.N. (2008). Guava (*Psidium guajava*) Leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 276–286.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. (2002). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*. **36**, 2824-2830.

- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Veses, R.C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 1213-1222.
- Samiey, B., Dargahi, M.R. (2010). Kinetics and thermodynamics of adsorption of congo red on cellulose. *Central European Journal of Chemistry* **8(4)**, 906–912.
- Sánchez-Martín, J., González-Velasco, M., Beltrán-Heredia, J., Gragera-Carvajal, J., Salguero-Fernández, J. (2010). Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (methylene blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* **174**, 9-16.
- Senthil Kumar, P., Sivaranjane, R., Vinothini, U., Raghavi, M., Rajasekar, K., Ramakrishnan, K. (2014). Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalination and Water Treatment* **52(13-15)**, 2620-2633.
- Sukhbaatar, B., Hassan, E.B., Kim, M., Steel, P., Ingram, L. (2014). Optimization of hot-compressed water pre-treatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **101**, 196-202.
- Schwaninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hintertoiser, B. (2004). Effects of short time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* **36**, 23-40.
- Shingel, K.I. (2002). Determination of Structural Peculiarities of Dextran, Pullulan and  $\gamma$  – Irradiated Pullulan by FT-IR Spectroscopy. *Carbohydrate Research* **337**, 1445-1451.
- Sekkal, M., Dincq, V., Legrand, P., Huvenne, J.P. (1995). Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure* **349**, 349-352.
- Sun, J.L., Wen, J.L., Ma, M.G., Song, X.L., Sun, R.C. (2014). Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkaline treatments: investigation of sorghum hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **111**, 663–669.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability* **84**, 331-339.
- Sun, R.C., Lawther, J.M., Banks, W.B. (1996). Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* **29**, 325-331.
- Sun, R.C., Sun, X.F. (2002). Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *Carbohydrate Polymers* **49**, 415-423.
- Sun, X.F., Jing, Z., Fowler, P., Wu, Y., Rajartnam, M. (2011). Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. *Industrial Crops and Products* **33**, 588-598.

- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 53-60.
- Vadivelan, V., Vasanth Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**, 90–100.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* **168**, 722–730.
- Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., Freire, S. (1997). FTIR, H and <sup>13</sup>C NMR characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins. *Holzforchung* **51**, 158-166.
- Vieira, S.S., Magriotis, Z.M., Santos, N.A.V., Cardoso, M.G., Saczk, A.A. (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal* **183**, 152– 161.
- Vucurovic, V.M., Razmovski, R.N., Miljic, U.D., Puskas, V.S. (2014). Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **45**, 1700–1708.
- Wang, X.S., Zhou, Y., Jiang, Y., Sun, C. (2008). The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials* **157**, 374–385.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W. (2009). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 417–424.
- Xiao, M., Wang, L., Wu, Y., Huang, X., Dang, Z. (2008). Electrochemical study of methylene blue/titanate nanotubes nanocomposite and its layer-by-layer assembly multilayer films. *Journal of Solid State Electrochemistry* **12**, 1159–1166.
- Xu, A., Li, X., Ye, S., Yin, G., Zeng, Q. (2011). Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **102**, 37–43.
- Yu, J.X., Chi, R.A., Guo, J., Zhang, Y.F., Xu, Z.G., Xiao C.Q. (2012). Desorption and photodegradation of methylene blue from modified sugarcane bagasse surface by acid TiO<sub>2</sub> hydrosol. *Applied Surface Science* **258**, 4085– 4090.
- Yu, Z., Chuang, S.S.C. (2008). The effect of Pt on the photocatalytic degradation pathway of methylene blue over TiO<sub>2</sub> under ambient conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **83**, 277–285.
- Zhang, X., Feng, D., Chen, M., Ding, Z., Tong, Z. (2009). Preparation and electrochemical behavior of methylene blue intercalated into layered niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. *Journal of Materials Science* **44**, 3020–3025.

## **CHAPITRE IV**

### **MODÉLISATIONS DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

#### **ET CONCEPTION D'UN SYSTÈME BATCH**

Ce chapitre est en premier lieu, dédié à la modélisation des résultats expérimentaux de cinétique et des équilibres de sorption du bleu de méthylène sur le sorbant SML. Les modélisations de cinétique sont envisagées sous deux angles distincts : diffusion et mécanismes réactionnels ; deux et cinq modèles sont respectivement testés. Aux calculs classiques des quantités unitaires de colorant sorbé et des constantes de vitesse de sorption, nous avons ajouté l'appréciation du temps théorique nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption. Par ailleurs, six modèles théoriques sont examinés dans la description des équilibres de sorption ; un septième modèle est proposé pour tenter de rendre compte du recul de capacité à concentration élevée en bleu de méthylène. L'ensemble des modélisations est effectué en régression non linéaire (RNL) qui permet d'utiliser des fonctions mathématiques à plusieurs paramètres : les résultats obtenus sont confrontés aux résultats relatifs à la régression linéaire (RL), possible en cas de fonctions à deux paramètres.

Enfin, les isothermes de sorption sont exploitées dans le calcul de surface spécifique du sorbant et dans la conception d'un système batch.

#### **A) Modélisations des cinétiques de sorption**

##### **1. Introduction**

L'analyse des performances cinétiques d'un couple sorbant/sorbat est capitale pour les applications futures sur pilote. Ces études permettent d'évaluer les vitesses de fixation du sorbat et par suite des temps de séjour nécessaires à des fixations complètes. Ces études contribuent également au calcul de dimensions des pilotes (Qiu et al. (2009)).

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour traiter les données des cinétiques de sorption. Ces modèles sont divisés en deux classes fondamentalement différentes :

- ✓ Modèles de diffusion.
- ✓ Modèles réactionnels.

Les modèles de diffusion permettent de cerner le point de vue mécanistique du transfert du sorbat à travers la couche limite et/ou les cavités du sorbant; tandis que les modèles réactionnels trouvent à la base leur origine dans les mécanismes réactionnels régissant les cinétiques de fixation, sans faire appel aux phénomènes de diffusion. Ces modèles réactionnels établis sur des hypothèses d'adsorption

permettent de tirer des conclusions sur les mécanismes réactionnels – mis en jeu au cours de la fixation de solutés sur des surfaces solides – régis par le phénomène bien défini de l'adsorption. Les matériaux lignocellulosiques sont aussi complexes que les processus de fixation qu'ils induisent : à juste titre, ces derniers ne doivent pas être désignés par adsorption mais par le terme plus réservé de sorption. De ce fait, les modèles cinétiques empruntés aux modèles réactionnels, sont exploités dans ce chapitre dans le but clairement énoncé, de déterminer les expressions mathématiques les plus adéquates à rendre compte des résultats expérimentaux de cinétique de sorption de BM sur SML. À ce titre, aucune conclusion mécanistique ne sera déductible.

## **2. Modèles de diffusion : étapes déterminantes de sorption**

Il est généralement admis que la sorption de tout soluté, sur des particules solides dispersées dans la solution, se fait avec un enchaînement précis d'étapes. Dans le cas de la sorption de BM sur SML, il se produirait successivement :

- i. Transfert d'entité de BM depuis le cœur de la solution vers la couche limite à l'interface solution/particule de SML.
- ii. Transfert de l'entité BM à travers le film liquide de la couche limite et jusqu'à la surface de la particule de SML.
- iii. Diffusion de la particule de BM au sein même de la particule de SML, en direction de site de sorption en surface et/ou sur des pores plus profonds.
- iv. Fixation finale sur le site de sorption, via interaction électrostatique, échange ionique, adsorption...

La vitesse globale est contrôlée par l'étape la plus lente parmi les quatre ci-dessus ; tandis que les étapes les plus rapides sont négligées. Ainsi l'étape (i) peut être considérée être sans influence sur le mécanisme de sorption lorsque, la vitesse d'agitation est convenable. Un compromis doit être fait entre :

- L'homogénéité de la concentration de BM dans la solution, assurée par une certaine agitation.
- Le temps de séjour d'une particule de SML, en suspension dans un endroit précis de la solution, doit être suffisant pour établir une interaction avec une entité de colorant ; une agitation modérée étant plus favorable.

De même l'étape (iv) est considérée assez instantanée. Par suite, l'étape qui contrôle le mécanisme globale de sorption (ou étape la plus lente) est, soit le transfert de matière à travers le film liquide, soit la diffusion intra-particulaire ; sinon les deux étapes simultanément. Lorsque la vitesse d'agitation est convenable, il est possible que l'épaisseur de la couche limite se réduise et par suite l'étape (iii)

reste la seule étape limitante (Benaïssa et Elouchdi, 2008). Par ailleurs le phénomène de sorption est gouverné par le transfert externe de matière dans des systèmes à agitation déficiente, à faible concentration en sorbable, à faible dimension particulaire du sorbant et à forte affinité sorbant-sorbat. À l’opposé, la diffusion intra-particulaire est l’étape limitante dans des systèmes convenablement agités, à grandes particules de sorbant, à concentration élevée en sorbable et à faible affinité sorbant-sorbat (Vadivelan et Vasanth Kumar, 2005).

Dans l’approche mécanistique de la sorption de bleu de méthylène sur les tiges de chardons, nous avons examiné séparément le transfert externe de matière (à travers la couche limite) et la diffusion intra-particulaire. Cette étude a porté sur l’ensemble de la cinétique de sorption sous l’influence des divers paramètres.

### **2.1. Modèle de résistance au transfert externe du sorbat**

Ce modèle qui se base sur les lois de diffusion de Fick, exprime la variation de la concentration en sorbat au cours du temps en fonction de la différence des concentrations en sorbat, dans la phase liquide et sur les particules de solide. L’équation différentielle s’écrit de façon classique (Weber et Morris, 1962), (McKay et Poots, 1980), (McKay et al., 1981) :

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta_L S(C_t - C_S) \quad (1)$$

Dans cette équation :

$C_t$  : Concentration de BM en solution à l’instant t.

$\beta_L$  : Coefficient de transfert externe de matière.

$S$  : Surface spécifique du sorbant.

$C_S$  : Nombre de moles – de BM fixées sur SML – rapporté au volume de solution, dans lequel ces moles sont initialement présentes.

Lorsque  $t \rightarrow 0$ , on peut remarquer que :  $C_t \rightarrow C_0$  et  $C_S \rightarrow 0$  et l’Équation (1) devient après réarrangement :

$$\left(\frac{d(C_t/C_0)}{dt}\right)_{t=0} = -\beta_L S \quad (2)$$

Lorsque  $C_t/C_0$  varie linéairement avec t, la pente de la droite représentant cette variation linéaire, est justement:  $(-\beta_L S)$ ; et de plus, le modèle de résistance au transfert externe de matière est valable sur toute la plage de temps où la linéarité est vérifiée. Dans le cas où  $C_t/C_0$  varie selon une courbe, le produit  $(-\beta_L S)$  représente la pente de la tangente à la courbe  $C_t/C_0 = f(t)$ , pour  $t = 0$ ; une régression polynomiale est nécessaire à la détermination de ce produit.

La contribution de résistance au transfert externe de matière est toujours suspectée, ne serait-ce qu'aux premiers temps de sorption (Vadivelan et Vasanth Kumar, 2005) ; dans le cas du présent travail nous avons appliqué la régression polynomiale en utilisant le tableur Excel.

## 2.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est attribué à Weber et Morris, (cf. Weber et Morris (1962 et 1963)). L'accès à ces deux références bibliographiques, nous a été impossible et les recherches de site internet dans lequel les textes originaux seraient numérisés ont été infructueuses. Cependant la littérature concernant l'adsorption et la sorption, abonde d'articles scientifiques qui s'appuient sur le dit modèle de Weber et Morris. De façon générale, il est admis en évoquant ce modèle, les faits suivants : lorsque la diffusion intra-particulaire impacte la vitesse globale de sorption, la quantité de BM sorbée par unité de masse de sorbant est proportionnelle à  $t^{1/2}$ . De plus, si la droite  $q_t = f(t^{1/2})$  passe par l'origine, alors la diffusion intra-particulaire constitue l'étape limitante du processus total de sorption. Résistance au transfert externe de matière et diffusion intra-particulaire sont toutes deux présentes dans le cas d'ordonnée à l'origine non nulle et l'épaisseur de la couche limite intervenant dans la résistance au transfert externe de matière, est considérée être d'autant plus importante que l'ordonnée à l'origine est importante. Si le tracé de  $q_t = f(t^{1/2})$  est multilinéaire, il est communément admis que la diffusion intra-particulaire est représentée par le segment situé juste avant l'équilibre de sorption.

Ainsi, l'équation généralement utilisée dans le cadre de la diffusion intra-particulaire, et attribuée à Weber et Morris, s'écrit :

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + Cte \quad (3)$$

Dans l'Équation (3),

$q_t$  : Quantité de colorant fixé, rapportée à 1 g de sorbant.

$k_{id}$  : Constante de vitesse de diffusion interne.

Toutefois, Hamdaoui (2006) indique que le point de départ de ce modèle considère la concentration de colorant en solution, selon :

$$C_t = C_0 - K_W t^{1/2} \quad (4)$$

Ou

$$q_t = \frac{K_W}{\omega} t^{1/2} \quad (5)$$

Dans les Équations (4) et (5),

$K_W$  : Coefficient de diffusion intra-particulaire.

$\omega$  : Dose de sorbant utilisée.

$K_W$  est la pente obtenue dans le tracé linéaire de  $\omega q_t = f(t^{1/2})$ .

### **2.3. Résultats des modélisations de diffusion appliquées à la sorption de BM sur SML**

L'application – de façon séparée, des deux modèles de diffusion sus-cités, à la modélisation de la cinétique de sorption de BM sur SML, sous l'influence des variations de sept paramètres expérimentaux différents – a abouti à une quantité importante de valeurs calculées. Pour des raisons de commodité (taille raisonnable), le Tableau 1 est limité aux seuls effets de l'agitation, de la dose de sorbant, de la concentration initiale et de la granulométrie. Les valeurs de constantes de diffusion externe y apparaissent multipliées par la surface spécifique (qui est constante, sauf dans l'effet de la granulométrie).

#### **2.3.1. Effet de la vitesse d'agitation**

Le Tableau 1 montre que le modèle de résistance au transfert externe de matière, s'applique convenablement (c'est à dire avec des valeurs  $R^2$  satisfaisantes), justement pour toutes les vitesses d'agitation, mais s'applique le moins bien dans le cas de la vitesse optimum. Ce résultat est déjà en faveur d'une faible influence de la couche limite sur la vitesse globale de sorption de BM sur SML.

D'autre part, nous n'obtenons pas des résultats similaires à ceux de McKay et al. (1981) : Ces auteurs ont indiqué l'augmentation de  $\beta_L$  (Coefficient de transfert externe de matière), suite à l'augmentation de la vitesse d'agitation lors de la sorption d'ions colorés sur des particules de tourbe. Dans leur étude – et contrairement à l'étude présentée ici - le phénomène de sorption est contrôlé par la couche limite dont l'épaisseur est réduite par augmentation de la vitesse d'agitation.

À chaque vitesse d'agitation, le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris donne une courbe  $q_t = f(t)$  multilinéaire (Figure 1), montrant que la diffusion intra-particulaire ne régit pas à elle seule le phénomène de sorption de BM sur SML ; le premier segment de chaque courbe étant en rapport avec une contribution de couche limite. Par ailleurs, les vitesses de diffusion intra-particulaires ne sont (aux erreurs de détermination près) pas impactées par des modifications de vitesse d'agitation, conformément aux attentes logiques. En réalité l'agitation nous a essentiellement permis de maintenir les particules légères de SML plongées au sein de la phase liquide, surtout aux premières heures de mise en contact du sorbant et du colorant.

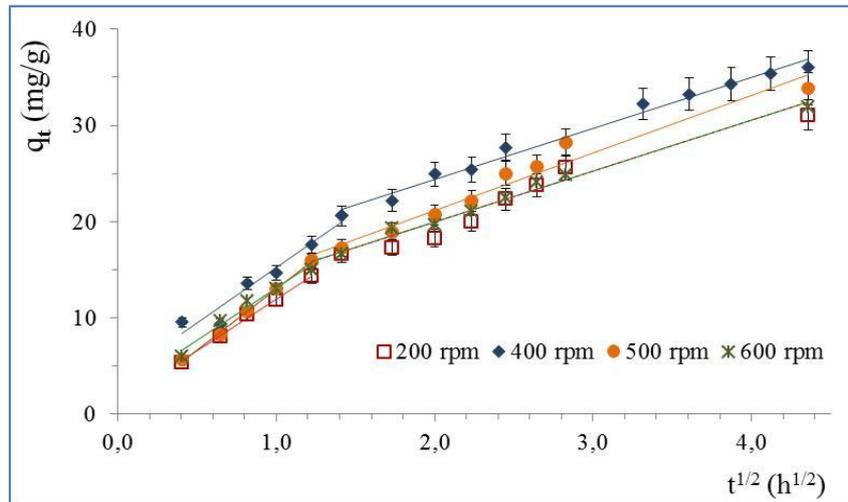


Figure 1 : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet de vitesse d'agitation variable.

### 2.3.2. Effet de la dose de SML

La dose de SML a été augmentée successivement tout en conservant volume et concentration initiale de BM ; cela a pour conséquence d'augmenter les sites de sorption. La suite logique, attendue et effectivement vérifiée, est une diminution plus rapide de  $C_t/C_0$  au cours du temps ; c'est-à-dire augmentation du coefficient de transfert externe de matière (Tableau 1).

Les courbes des variations de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  sont représentées sur deux diagrammes pour des raisons de clarté : diagrammes de la Figure 2 (A et B). La courbe relative à la dose 0,5 g/L (Figure 2 A), présente une première portion non linéaire puis un segment de droite avant l'équilibre. Toutes les doses comprises entre 1 et 2 g/L (Figure 2 (A et B)) donnent des courbes avec deux segments de droites, avant l'équilibre ; tandis que les courbes relatives aux doses comprises entre 2,5 et 4 g/L se composent de trois segments chacune (Figure 2 B).

Pour une même courbe, les segments successifs sont en rapport avec différents processus de sorption ; la sorption est contrôlée par l'ensemble de ces processus, mais un seul processus à la fois, détermine la vitesse de sorption dans une plage de temps déterminée (Boparai et al., 2011). À mesure que ces segments s'éloignent de l'origine, leurs pentes diminuent et indiquent une vitesse de diffusion plus faible. Le segment précédant l'équilibre est toujours considéré relatif à la diffusion dans les cavités les moins accessibles. Les pentes de ce segment diminuent globalement quand la dose augmente (Tableau 1) : une exception est observée pour la pente anormalement faible à 0,5 g/L ; mais l'anomalie de cette dose a déjà été signalée sur l'histogramme de la Figure 4 du Chapitre III.

Pour les doses de 1 g/L et 1,5 g/L, la Figure 2(A) montre des segments similaires confondus, aux erreurs expérimentales près ; l'évolution des pentes (relatives à ces segments similaires) n'est donc pas significative entre ces deux doses. Le même constat est fait sur la Figure 2(B), pour les doses de 1 g/L et 2 g/L. Par suite, les pentes de segments similaires ne sont pas distinguées entre les doses de 1 g/L ; 1,5 g/L et 2 g/L (Tableau 1 et Figure 2): ces trois doses donnent un palier remarquable sur l'histogramme de la Figure 7 du Chapitre III.

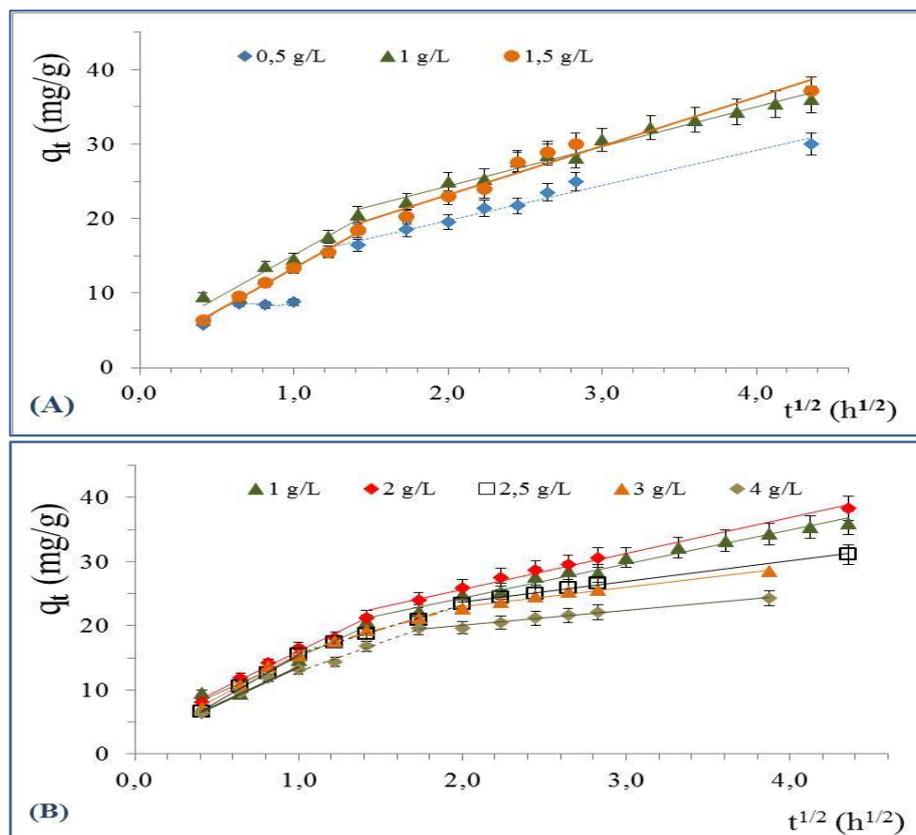


Figure 2 : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ) sur SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet de dose variable de SML.

L'ensemble des résultats ci-dessus montre que les deux types de diffusion existent :

- Les derniers temps de sorption avant l'équilibre, sont plutôt contrôlés par la diffusion intra-particulaire dans les cavités les moins accessibles et la vitesse (pente des segments) diminue quand la dose augmente. Cela peut s'expliquer par une plus grande sorption, d'abord sur des sites disponibles sur des surfaces externes. Ces derniers sont en nombre largement augmenté, du fait de l'accroissement de la dose.

Tableau 1 : Constantes des modèles diffusionnels appliqués à la cinétique de sorption de BM (V = 1 L, T = 25 °C, pH = naturel) sur SML ; cinétique, sous l'effet des variations de quatre paramètres (agitation, dose, concentration initiale et granulométrie).

		Diffusion externe		Diffusion interne				
Agitation	$N_{agit}$	$\beta_L S$	$R^2$	Segment	Ord.Orig*	Pente	$R^2$	
	Dose de SML	200	0,24	0,9910	Avant 1,5 h (1,2 h <sup>1/2</sup> )	<b>1,0</b>	10,882	0,9960
1,5 h - équilibre					8,3	5,481	0,9628	
400		0,33	0,9736	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	3,6	11,526	0,9456	
				2 h - équilibre	13,7	5,324	0,9862	
500		0,25	0,9935	Avant 1,5 h (1,2 h <sup>1/2</sup> )	<b>0,3</b>	12,731	0,9985	
				1,5 h - équilibre	9,2	5,994	0,9634	
600		0,30	0,9902	Avant 1,5 h	<b>2,2</b>	10,878	0,9738	
				1,5 h - équilibre	10,3	4,986	0,9886	
Concentration initiale		$\omega$	$\beta_L S$	$R^2$	Segment	Ord.Orig.	Pente	$R^2$
		0,5	0,15	0,9957	Courbe avant 1 h			
	1,5 h (1,2 h <sup>1/2</sup> ) - équilibre				10,3	4,724	0,9754	
	1	0,33	0,9736	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	3,6	11,526	0,9456	
				2 h - équilibre	13,7	5,324	0,9862	
	1,5	0,43	0,9905	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	<b>1,8</b>	11,557	0,9957	
				2 h - équilibre	10,0	6,567	0,9561	
	2	0,73	0,9877	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	3,5	12,532	0,9877	
				2 h - équilibre	14,4	5,612	0,9867	
	2,5	0,80	0,9943	Avant 1 h	<b>0,7</b>	14,777	0,9961	
				1 h - 4 h	8,0	7,623	0,9975	
	3	1,04	0,9898	4 h - équilibre	17,2	3,226	0,9936	
				Avant 1 h	<b>1,8</b>	13,967	0,9902	
	4	1,20	0,9845	1 h - 4 h	8,6	7,181	0,9808	
				4 h - équilibre	16,9	3,062	0,9852	
	Granulométrie	50	0,36	0,9920	Avant 1 h	<b>1,6</b>	11,937	0,9840
					1 h - 3 h (1,7 h <sup>1/2</sup> )	3,9	9,028	0,9841
		80	<b>0,27</b>	0,9927	3 h - équilibre	15,4	2,326	0,9877
Avant 1 h					<b>1,4</b>	6,186	0,9860	
100		0,33	0,9736	0,17 h (0,4 h <sup>1/2</sup> ) - équilibre	<b>0,4</b>	10,307	0,9946	
				Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	3,6	11,526	0,9456	
150		0,29	0,9955	2 h - équilibre	13,7	5,324	0,9862	
				Avant 4 h	<b>2,2</b>	17,707	0,9933	
300		0,18	0,9771	4 h - équilibre	23,2	7,497	0,9784	
				Courbe avant 0,7 h (0,8 h <sup>1/2</sup> )				
	0,7 h - 8 h (2,8 h <sup>1/2</sup> )			14,8	10,795	0,9884		
	pseudo-palier 8h - 13h (3,6 h <sup>1/2</sup> )							
Granulométrie	> 3,15	0,19	0,9870	13 h - équilibre	0,0	13,19	0,9644	
				0,17 h (0,4 h <sup>1/2</sup> ) - équilibre	3,0	4,492	0,9898	
	3,15-2,5	0,24	0,9824	0,17 h (0,4 h <sup>1/2</sup> ) - équilibre	6,1	4,759	0,9833	
				0,17 h (0,4 h <sup>1/2</sup> ) - équilibre	4,1	5,575	0,9925	
	2,5-2,0	0,28	0,9906	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	5,0	9,552	0,9880	
				2 h - équilibre	11,0	5,183	0,9967	
	2,0-1,60	0,35	0,9694	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	6,4	11,649	0,9914	
				2 h - équilibre	14,3	5,166	0,9833	
1,60- 1,25	0,45	0,9700	Avant 2 h (1,4 h <sup>1/2</sup> )	7,4	10,680	0,9923		
			2 h - équilibre	15,0	5,133	0,9646		

\* Ordonnée à l'origine.

- La couche limite ne contrôlerait le phénomène de sorption qu'aux premiers temps. En effet et selon McKay et al. (1981), lorsque la diffusion externe est l'étape limitante du phénomène de sorption, le coefficient  $\beta_L$  rapporté à la dose ( $\omega$ ), devrait diminuer tandis que la dose augmente. Cependant, dans le cas de la présente étude, ce rapport reste pratiquement constant : au même titre que  $(\beta_L S)/\omega \approx 0,3$ . Le Tableau 2 résume les résultats ainsi obtenus.

Tableau 2 : Evolution de  $(\beta_L S)$  rapporté à la dose, dans la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH = naturel) sur SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) à différentes doses.

Dose (g/L) <sup>-1</sup>	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
$\beta_L S$	0,15	0,33	0,43	0,73	0,80	1,04	1,20
$\beta_L S/\omega$	0,30	0,33	0,29	0,36	0,32	0,35	0,30

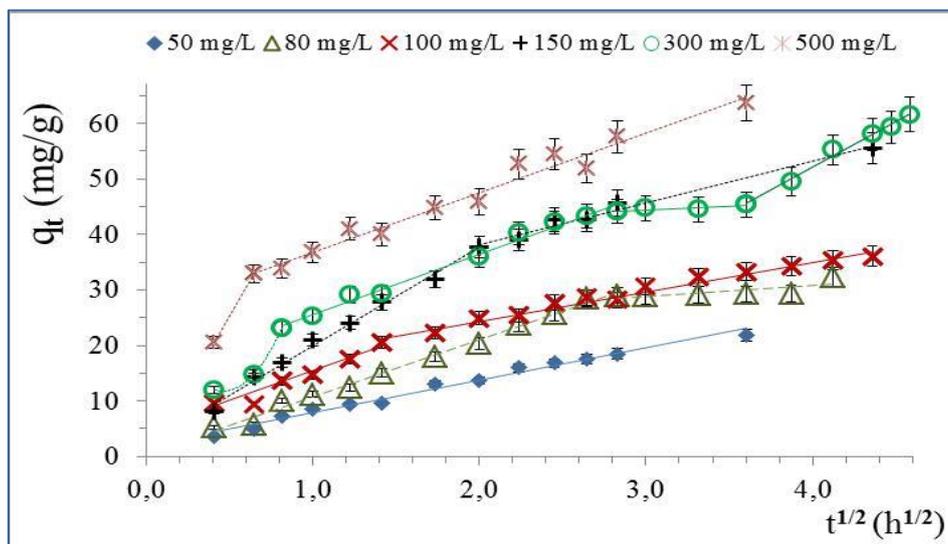
### **2.3.3. Effet de la concentration initiale de BM**

En règle générale, l'augmentation de la concentration initiale de BM conduit à la diminution du coefficient de transfert externe de matière. Ce résultat assez répandu, est signalé pour d'autres systèmes sorbat/sorbant (McKay et al., 1981), (Sag et Aktay, 2000)). Sag et Aktay (2000) remarquent une hésitation dans la diminution de  $\beta_L$  quand la concentration initiale augmente peu, ainsi en est-il concernant la présente étude, au niveau de  $C_0 = 80$  mg/L (cf. Tableau 1).

L'application du modèle de diffusion interne est illustrée par les courbes de la Figure 3. Pour les faibles concentrations initiales, le modèle de Weber et Morris de diffusion intra-particulaire, s'applique pratiquement avec segment unique dont l'ordonnée à l'origine est pratiquement négligeable (Tableau 1). Cela suggère que lorsque la concentration initiale est plutôt faible, des sites facilement accessibles sur des macropores se prêtent en nombre suffisant à la sorption de BM ; tandis que la couche limite n'oppose pratiquement pas de résistance au transfert du sorbable. Pour des concentrations initiales  $\geq 100$  mg/L, les courbes  $q_t = f(t^{1/2})$  sont multi-linéaires (Figure 3) et suggèrent que différents mécanismes peuvent se produire successivement (Sag et Aktay, 2000) ; mais un seul processus à la fois, détermine la vitesse de sorption dans une plage de temps déterminée (Boparai et al., 2011).

La Figure 3 montre que les segments, juste avant l'équilibre (unanimement attribués à la diffusion à travers les cavités les moins accessibles), correspondent à des plages de temps qui commencent de plus en plus tard lorsque la concentration initiale augmente, sans atteindre la saturation. Ces segments commencent à 2 h à 100 mg/L puis 4 h à 150 mg/L. Dans le cas des concentrations relatives à la

saturation, un pseudo-palier est d'abord observé et la diffusion à travers les cavités les plus "reculées", ne débute qu'après 14 h de contact et avec une vitesse considérablement accrue (Tableau 1). Force est de constater que dans ce dernier cas l'ordonnée à l'origine est strictement nulle, comme si de la diffusion intraparticulaire seule, était observée avec une nouvelle origine de temps (fin du pseudo-palier).



**Figure 3 :** Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $V= 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ) sur  $1 \text{ g}$  de SML ( $d_p : 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet des variations de la concentration initiale de BM.

Le Tableau 1 permet également de constater, que lorsque le segment est unique, sa pente (ou vitesse de diffusion) augmente avec la concentration initiale ; de même quand les courbes sont multilinéaires, la pente du dernier segment augmente avec la concentration initiale.

Lorsque la concentration initiale en BM devient très importante ( $500 \text{ mg/L}$ ), un nouvel aspect, "plus simplifié" de la courbe  $q_t = f(t^{1/2})$  est observé sur la Figure 3 : deux segments seulement ; le premier étant nettement plus pentu...

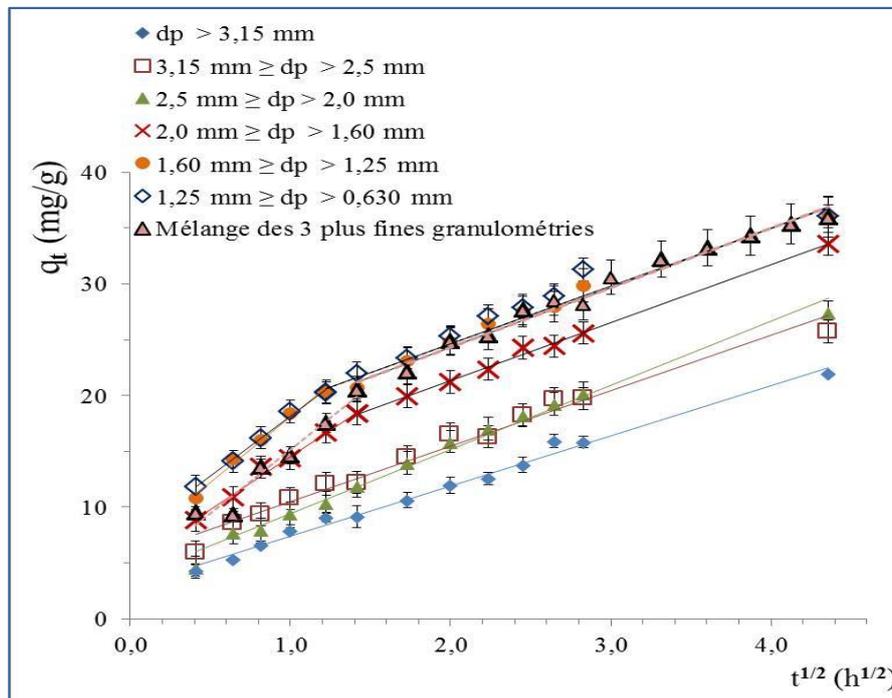
Ainsi, la concentration initiale se comporterait en force motrice poussant le sorbat présent sur des sites initialement plus accessibles vers l'intérieur des cavités, au plus profond de ce sorbant végétal.

### **2.3.4. Effet de la taille des particules du sorbant**

Les particules de SML sont longilignes dans tous les domaines de taille examinés. La surface spécifique a été mesurée (en BET multipoint à la température de l'azote liquéfié), sur des particules de taille comprise entre  $0,630 \text{ mm}$  et  $2 \text{ mm}$  de largeur-épaisseur et avec des longueurs entre  $1$  et  $5 \text{ mm}$ . La valeur de surface obtenue s'est révélée modeste, en tout cas sans comparaison avec les grandes

surfaces spécifiques des charbons actifs dues à leur microporosité, c'est-à-dire à de la surface interne. Dans le cas de SML la contribution de surface externe à la surface spécifique est normalement importante, par suite dans l'examen des résultats de modélisation selon la résistance au transfert de matière à travers la couche limite, l'évolution du produit  $\beta_L S$  ne peut plus être confondue avec l'évolution de  $\beta_L$  lui-même. Le Tableau 1 montre que lorsque la dimension des particules diminue, le produit  $\beta_L S$  augmente. Cependant, en l'absence d'information sur l'augmentation de la surface, aucune conclusion ne peut être tirée sur l'évolution de  $\beta_L$ .

La Figure 4 regroupe les courbes  $q_t = f(t^{1/2})$ , pour les différentes plages de granulométrie étudiées. Ces courbes sont formées de segments uniques ne passant pas par l'origine, pour les trois plages de dimensions les plus grandes, et de deux segments pour chacune des trois autres granulométries (Figure 4 et Tableau 1). Tous les segments relatifs à la diffusion dans les cavités les moins accessibles, ont une ordonnée à l'origine non nulle et plus importante quand la dimension des particules diminue (Tableau 1). Ainsi, la prépondérance de la diffusion externe dans le contrôle de la vitesse de sorption serait d'actualité au moins dans les tous premiers temps de contact et l'importance de cette contribution, à la vitesse globale de sorption, augmenterait avec la diminution de la taille des particules de SML.



**Figure 4 :** Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $V= 1$  L,  $T = 25$  °C,  $pH =$  naturel) sur 1 g de SML ; cinétique, sous l'effet de la granulométrie variable du sorbant.

Nos résultats seraient en désaccord, avec ceux de McKay et al. (1981) : Ces auteurs et dans un cas de sorption gouvernée par la couche limite, ont obtenu un accroissement de coefficient de transfert externe de matière, sous l'effet de l'augmentation de la taille des particules ; comportement qu'ils expliquent par la plus grande surface disponible sur des particules plus fines et donc par une force motrice moindre pour transférer le sorbable (vers ces surfaces) à travers la couche limite.

Ce désaccord de résultats pourrait aussi, être discuté différemment, en tenant compte des remarques suivantes :

(i) Lorsque l'ordonnée à l'origine des droites  $q_t = f(t^{1/2})$  est plus grande, il s'en suit une contribution plus importante de la couche limite.

(ii) L'assertion précédente est un fait répété dans un grand nombre de travaux publiés sur divers systèmes sorbat/sorbant ((Vadivelan et Vasanth Kumar, 2005), (Sag et Aktay, 2000), (Dogan et al., 2007), (Ofomaja, 2007 et 2008), (Boparai et al., 2011), (Ghaedi et al., 2012)).

(iii) Un premier problème est celui de la paternité du modèle  $q_t = f(t^{1/2})$ . Le modèle est attribué à Weber et Morris, dans les années 1962 et 1963; mais aurait été mis au point ou du moins décrit déjà en 1933 par Crank, (1933), selon la bibliographie de l'article de Kannan et Meenakshisundaram (2002).

(iv) Les moyens de recherche bibliographique, dont nous disposons nous permettent de remonter dans la chaîne des " citations en cascade ", à l'article de Annadurai et Krishnan (1997). Les auteurs de cet article, appliquent l'assertion (i), à une courbe à **segment unique** ne passant pas par l'origine et attribuent clairement cette assertion à Crank (1933).

(v) Le second problème qui nous interpelle est lié à l'application de l'assertion (i) dans le cas de courbes à plusieurs segments : reste-t-elle applicable, et dans l'affirmative quel segment serait concerné ?

À ce niveau de remise en question dans l'application de modèle théorique, il nous semble plus logique, d'examiner l'assertion (i) pour le segment de diffusion le plus proche de l'origine : En effet trois types de situation peuvent se présenter :

- Courbe à segment unique passant par l'origine et aucune incidence de la couche limite.

- Courbe à segment unique ne passant pas par l'origine : Cette courbe peut être "mentalement" décomposée en deux segments. Le premier avec deux points (l'origine et le point d'abscisse  $t$ , le plus court après zéro) et le second avec tous les points expérimentaux avant l'équilibre. C'est probablement le cas sur lequel l'assertion (i) a été postulée. Ce cas décrit une diffusion intra-particulaire prépondérante très rapidement, tandis que de la diffusion à travers la couche limite

est prépondérante durant un laps de temps très court, dès la mise en contact du sorbant avec la solution. Plus la quantité fixée dans ce court laps de temps est grande, et plus la contribution de la couche limite est importante ; en même temps l'ordonnée à l'origine du second segment s'écarte de zéro, signifiant ainsi qu'un segment reflétant de la diffusion intra-particulaire, fait suite à un segment reflétant de la diffusion externe initialement importante.

- Courbe à plusieurs segments : Le dernier segment dont la pente est la plus faible, contient un premier point (de temps plus court) dont l'ordonnée est déjà assez importante. Ce segment coupe l'axe des ordonnées à une valeur évidemment élevée et qui logiquement, rend compte à la fois de toutes les étapes de diffusion externe (à travers la couche limite et sur les surfaces de type externe) et de diffusion à travers des cavités dont les dimensions rapetissent, sans compter les cavités les moins accessibles. Lorsque les sites de ces dernières finissent de fixer BM, l'équilibre de sorption est enfin atteint.

Ainsi, la contradiction sus citée de nos résultats avec ceux de McKay et al. (1981), serait levée : En effet la Figure 4 montre que généralement, le premier point après l'origine, présente (aux erreurs expérimentales près) des valeurs peu différenciées, de quantité spécifique de BM sorbé, via un phénomène contrôlé par la diffusion externe. Diffusion qui contrôle la sorption sur une plage de premiers temps bien réduite.

Par ailleurs, pour des particules de taille au-delà de 2 mm, le Tableau 1 montre la décroissance des pentes des segments uniques de diffusion (c'est-à-dire des vitesses de diffusions dans les cavités les moins accessibles) ; cette diminution est en accord avec une résistance moindre à la progression à travers les cavités concernées. Par contre, lorsque la taille des particules diminue davantage, entre 2 mm et 0,630 mm, les derniers segments relatifs à chaque plage de granulométrie sont pratiquement parallèles et les pentes demeurent constantes. Ce comportement singulier peut s'expliquer par la morphologie révélée au MEB, des tiges de chardons longilignes et avec des structures en hélices remarquables. Pour des particules de dimensions au-delà de 2 mm, les découpages de tiges faits plutôt longitudinalement, augmentent l'accès à des surfaces plutôt externes. À l'opposé, les particules entre 0,630 et 2 mm, obtenues grâce à de la découpe plutôt en transversale, permettent au bleu de méthylène l'accès à des surfaces plus internes.

Les trois granulométries comprises entre 0,630 mm et 2 mm ne donnent pas de résultats de sorption bien différenciés. Leur mélange - qui a constitué le sorbant utilisé pour l'ensemble des investigations - donne des segments de diffusion absolument confondus avec ceux correspondant aux deux plus fines dimensions testées séparément. Par suite, la plage étalée de granulométrie utilisée dans les investigations de SML vis-à-vis de la sorption de BM, ne constitue pas "un inconvénient" pour l'interprétation d'autres résultats.

### 2.3.5. Effet de la force ionique

Les courbes de modélisation  $q_t = f(t^{1/2})$ , relatives à la présence de différentes concentrations de NaCl, sont représentées sur la Figure 5. Ces courbes sont constituées de 2 à 3 segments et rendent compte de sorption régie par divers mécanismes. Le premier segment est significatif du contrôle de vitesse de sorption par la couche limite, tandis que le dernier segment est relatif à la diffusion dans les cavités les moins accessibles.

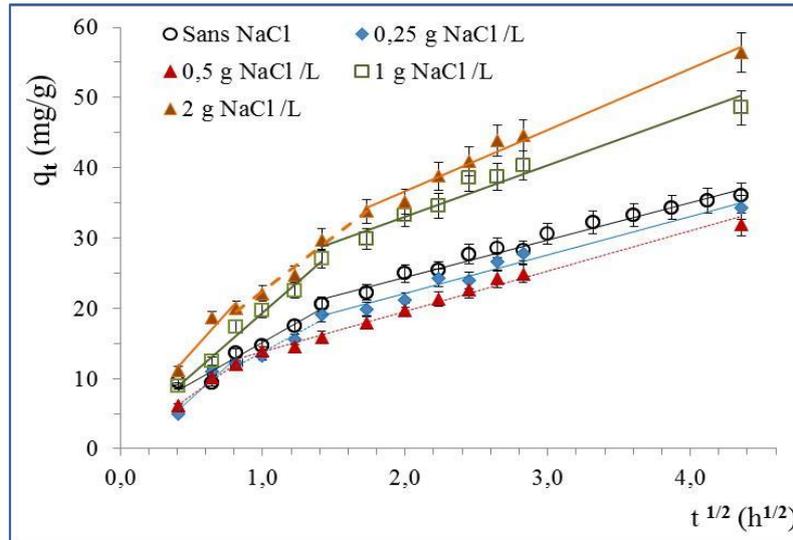


Figure 5 : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH = naturel) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet des variations de la force ionique.

Les constantes des modèles de diffusions externe et interne, sous l'effet de la force ionique du milieu sont résumées sur le Tableau 3 ; celui-ci concerne également les études ultérieures sur les effets de pH et de température.

La surface spécifique de SML étant constante, les variations de  $\beta_L$  vont dans le même sens que celles de  $\beta_L S$ . Ainsi, le coefficient de transfert externe de matière  $\beta_L$  augmente globalement avec la force ionique (Tableau 3) ; probablement en raison d'une meilleure mobilité du colorant à travers la couche limite. Le processus de sorption est toutefois impacté de façon complexe par l'effet de la force ionique : en effet, une légère augmentation de force ionique se traduit par une légère régression de la sorption, probablement en raison des effets d'écran causés par la présence de cations supplémentaires.

Tableau 3 : Constantes des modèles diffusionnels appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet des variations de trois paramètres (force ionique, pH et température).

		Diffusion externe		Diffusion interne			
Force ionique	$N_{\text{NaCl}}$	$\beta_L^* S$	$R^2$	Segment	Ordonnée à l'origine	Pente	$R^2$
	Force ionique	0	0,33	0,9736	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	4,8	10,613
2 h - équilibre					13,7	5,324	0,9862
0,25		0,41	0,9967	Avant 0,67 h ( $0,8 \text{ h}^{1/2}$ )	0,3	15,783	0,9716
				0,67 h - 2 h	5,9	7,701	0,9805
				2 h - équilibre	11,2	5,454	0,9695
0,5		0,41	0,9982	Avant 0,67 h ( $0,8 \text{ h}^{1/2}$ )	0,1	14,926	0,9973
				0,67 h - équilibre	8,0	5,753	0,9886
1		0,48	0,9829	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	0,8	18,622	0,9916
				2 h - 6 h	11,5	10,747	0,9768
				6 h - équilibre	24,9	5,402	0,9926
2		0,71	0,9935	Avant 0,67 h ( $0,8 \text{ h}^{1/2}$ )	0,5	25,683	0,9812
				0,67 h - 3 h ( $1,7 \text{ h}^{1/2}$ )	6,7	15,622	0,9803
	3 h - équilibre			19,2	8,726	0,9815	
pH initial	pH initial	$\beta_L^* S$	$R^2$	Segment	Ordonnée à l'origine	Pente	$R^2$
	3	0,44	0,9902	0,42 h ( $0,65 \text{ h}^{1/2}$ ) - équilibre	5,8	5,840	0,9902
	4			0,32	0,9998	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	<b>0,3</b>
						2h - équilibre	10,8
	naturel	0,33	0,9736	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	4,8	10,613	0,9798
						2 h - équilibre	13,7
	5	0,67	0,9831	Segment unique ne passant pas par l'origine	7,6	7,881	0,9924
	6	0,56	0,9876		4,0	9,392	0,9906
	7	0,57	0,9866		4,8	10,365	0,9901
	8	0,56	0,9947		5,2	10,549	0,9815
	9	0,57	0,9927		6,0	10,632	0,9848
10	0,58	0,9964	6,9		10,310	0,9856	
Température	T	$\beta_L^* S$	$R^2$	Segment	Ordonnée à l'origine	Pente	$R^2$
	15	0,21	0,9904	Avant 3 h ( $1,7 \text{ h}^{1/2}$ )	0,2	11,242	0,9863
				3 h - équilibre	7,7	6,347	0,9862
	25	0,33	0,9736	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	4,9	10,613	0,9798
				2 h - équilibre	13,7	5,324	0,9862
	35	0,38	0,9850	Avant 0,67 h ( $0,8 \text{ h}^{1/2}$ )	0,4	17,426	0,9907
				0,67 h - équilibre	9,3	7,593	0,9881
	45	0,42	0,9888	Avant 0,67 h ( $0,8 \text{ h}^{1/2}$ )	0,2	20,208	0,9957
				0,67 h - 4 h	6,2	12,214	0,9962
				4 h - équilibre	18,9	5,611	0,9839

Lorsque la force ionique est davantage augmentée, les segments de diffusion sont répartis différemment et la vitesse de diffusion intra-particulaire du dernier segment augmente nettement, alors que sa valeur était pratiquement constante en l'absence et en présence de quantité réduite de NaCl. L'explication de ce phénomène reste assujettie à des investigations supplémentaires. Par exemple : avec le suivi d'éventuelles substances drainées vers l'extérieur du végétal, sous l'effet de NaCl ; en tout cas la sorption compétitive des ions  $\text{Na}^+$  est écartée suite à la comparaison des valeurs de  $q_t$  et de  $pcn$  pour ce sorbant SML.

### 2.3.6. Effet du pH initial

Les courbes de modélisation  $q_t = f(t^{1/2})$  relatives aux différentes valeurs de pH initial sont représentées sur la Figure 6 (A et B).

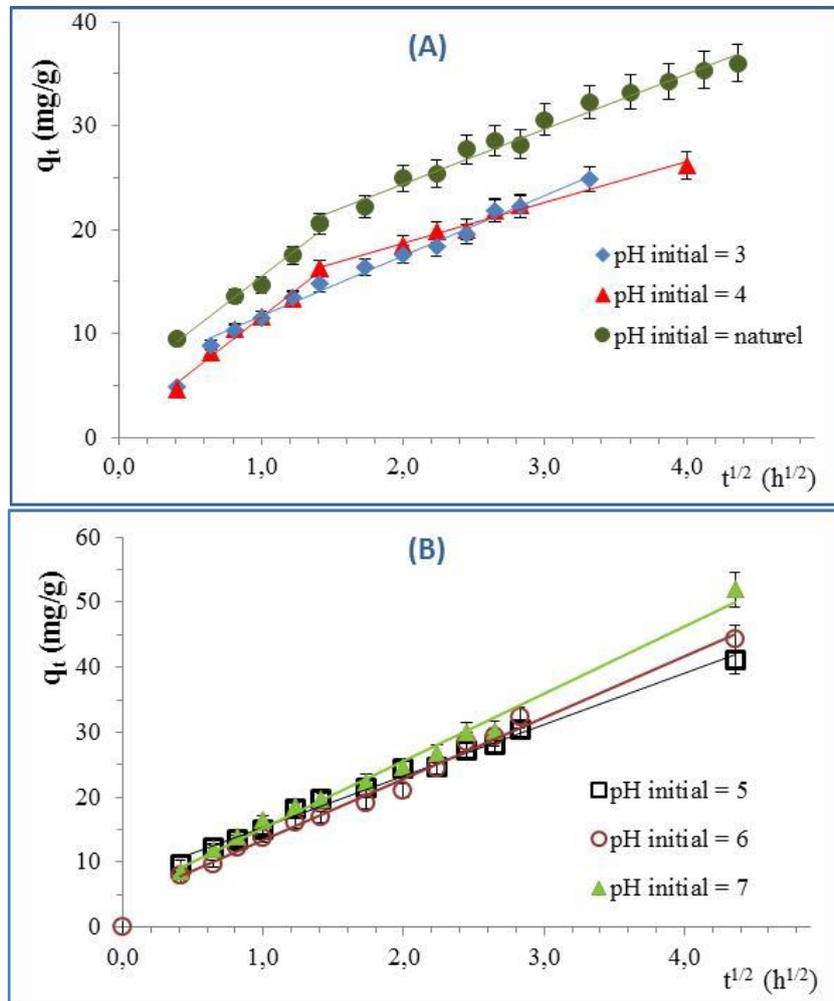


Figure 6 : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C,) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet de pH initial variable. (A) : pH initial  $\leq$  pH naturel. (B) : pH initial  $>$  pH naturel.

La Figure 6 (A) contient les courbes à pH initial naturel et les courbes à pH initial ajusté à 3 et 4 (par addition d'acide), c'est-à-dire à pH inférieur au pH naturel (4,5). La Figure 6 (B) regroupe les courbes de diffusion interne relatives à des valeurs initiales de pH supérieures au pH initial naturel : ces valeurs sont 5, 6 et 7. Les courbes relatives aux valeurs de pH initial égales à 8, 9 et 10 sont omises, car confondues avec celles relatives à pH initial = 7.

L'acidification du milieu n'est pas favorable au processus de sorption et l'examen de la Figure 6 (A) montre que 2 segments de diffusion au maximum sont observés en milieu acide de pH initial  $\leq$  pH naturel. Le premier segment passe par l'origine dans le cas où pH initial  $<$  pH naturel (Tableau 3). La diffusion externe qui contrôle la sorption aux premiers temps, présente un coefficient de diffusion externe  $\beta_L$  qui évolue de la même manière que le produit  $\beta_L S$ , puisque la surface spécifique est constante. Les valeurs de  $\beta_L S$  (Tableau 3) augmentent avec l'acidité, probablement en raison de l'augmentation de la force ionique qui permet de mieux transférer BM à travers la couche diffuse.

Pour des valeurs initiales de pH à partir de 5 (c'est-à-dire par addition de base à la solution de BM), non seulement il y a amélioration de la sorption de BM sur SML, mais de plus, le processus de sorption est nettement simplifié : un segment unique de diffusion qui ne passe pas par l'origine, au lieu de deux segments de diffusion à pH initial naturel (Figure 6 (B)).

Le passage de pH initial naturel à pH initial = 5, s'accompagne d'augmentation de  $\beta_L$  (Tableau 3). Cette augmentation est plus importante que celles précédemment citées en milieu acide, probablement en raison à la fois, d'augmentation de force ionique et de meilleure attraction de la surface chargée davantage négativement. À cette valeur initiale de pH, les premiers temps sont encore gouvernés par la couche limite. L'augmentation d'une unité supplémentaire du pH initial, accuse une certaine régression de  $\beta_L$  ; au-delà de pH initial = 6, le coefficient  $\beta_L$  demeure constant. Il est intéressant de rappeler à ce stade des observations que pour pH initial  $\geq$  6, les courbes pH = f (t) sont exceptionnellement décroissantes (Figure 15 du Chapitre III).

Pour le pH optimum initial de sorption (pH = 7) et au-delà de ce pH, la vitesse globale de sorption est contrôlée par la diffusion interne (à partir du premier point expérimental) (Figure 6 (B) et Tableau 3). La couche limite n'intervient que pour les premiers temps de contact avec un coefficient  $\beta_L$  stable et en accord avec des valeurs d'ordonnées à l'origine stables des segments uniques de diffusion interne ; ces segments étant confondus entre eux à partir de pH initial = 7.

### 2.3.7. Effet de la température

Les courbes de modélisation  $q_t = f(t^{1/2})$  relatives à différentes températures sont représentées sur le diagramme de la Figure 7.

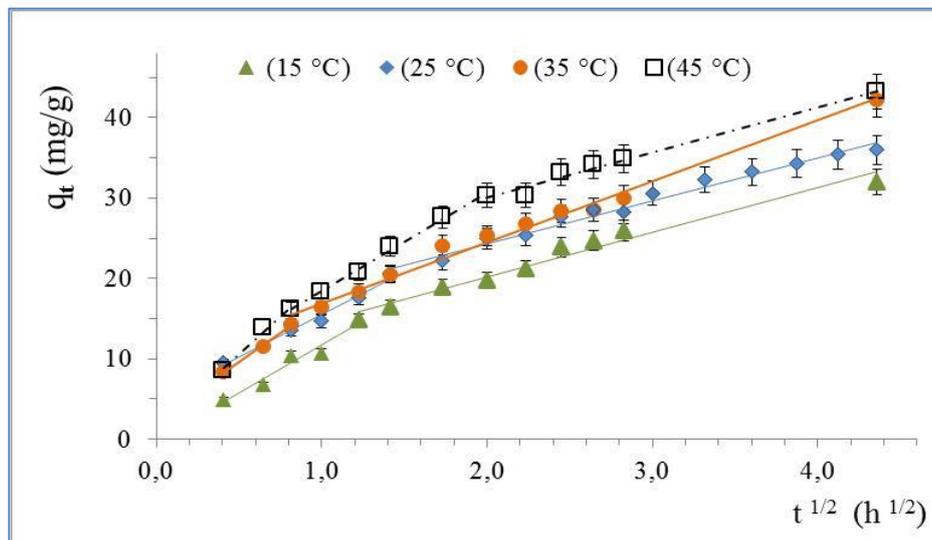


Figure 7 : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet de température variable.

Lorsque la température augmente de 15 °C à 25 °C puis à 35 °C, la diffusion dans les cavités les moins accessibles débute de plus en plus tôt : 3 h, 2 h puis 0,67 h (Tableau 3). Cela signifie que la sorption sur des surfaces externes atteint des proportions suffisantes de plus en plus rapidement, ce qui permet une sorption plus interne également plus précoce. Ces faits sont probablement dus aux mouvements aléatoires accrus suite à l'élévation de température. Ces mouvements sont signalés par Boparai et al. (2011), être responsables de l'augmentation des valeurs d'ordonnée à l'origine des segments de diffusion précédant l'équilibre (sous l'effet d'augmentation de température) ; l'ordonnée à l'origine de ce type de segment étant interprétée comme l'importance de la contribution de la diffusion sur de la surface externe. Cependant ces mouvements aléatoires accrus par la température n'ont pas impacté les temps initiaux du second segment dans l'étude rapportée par Boparai et al. (2011) ; par suite leur effet semble plus conséquent dans la présente étude.

Une augmentation de 10 °C supplémentaires, n'a pas d'effet sur la quantité sorbée à l'équilibre, mais par contre, augmente la complexité du processus de sorption : un segment supplémentaire est présent à 45 °C. Le premier segment refléterait le contrôle de la couche limite. Le deuxième, contrôlerait la diffusion sur de la surface externe, qui s'observe depuis la mise en contact et jusqu'à 4 h. Le dernier segment serait relatif à la diffusion dans les cavités les moins accessibles.

Ainsi, les mouvements aléatoires accrus par l'augmentation de la température provoqueraient dans l'ordre :

- Une augmentation de sorption suffisante sur la surface externe. Celle-ci induit la diffusion dans les cavités les plus reculées, de plus en plus tôt.
- Une prépondérance de la diffusion sur surface externe, qui se traduit par un segment supplémentaire de diffusion.

Le contrôle de la vitesse globale de sorption est impacté aux premiers temps par la diffusion externe : les valeurs du coefficient de diffusion externe sont croissantes avec la température (Tableau 3) ; cette meilleure diffusion à travers la couche limite serait due à l'accroissement des mouvements aléatoires.

### **2.4. Conclusion**

La sorption du bleu de méthylène sur les tiges du Scolyme taché s'avère relever d'un processus complexe mettant à profit diffusion externe et diffusion interne. La diffusion externe opère, au moins aux premiers temps de mise en contact du sorbant et du colorant. La diffusion interne qui prend le relais, se manifeste avec des étapes différenciées qui feraient intervenir successivement des cavités d'accès de moins en moins facile au colorant. Les variations de chacun des sept facteurs expérimentaux ont impacté la cinétique de sorption. Les modèles diffusionnels ont permis d'interpréter ces impacts.

## **3. Modèles cinétiques et régressions**

Cinq modèles cinétiques sont testés pour décrire les cinétiques de sorption de BM sur SML. Les trois premiers modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre de même que le modèle d'Elovich ont chacun deux paramètres et reposent sur des équations différentielles. Les deux derniers modèles : modèles d'Avrami et de Tobin, sont des modèles à trois paramètres ; leur point de départ considère une fraction de surface non transformée, en puissance d'ordre  $n$  du temps.

### **3.1. Modèles cinétiques utilisés**

Les modèles cinétiques ci-dessous, sont caractérisés par des constantes, lesquelles sont définies dans la rubrique "symboles et abréviations", placée en avant du Chapitre II ; les unités correspondantes y sont également consignées. Lorsque les valeurs de ces constantes sont reproduites au sein de tableaux, elles apparaissent sans unité pour raison de place.

#### **3.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre**

En 1898 Lagergren (Lagergren, 1898)) a présenté une équation du premier ordre pour rendre compte des cinétiques d'adsorption liquide-solide des acides

oxalique et malonique sur du charbon. Ce serait le modèle le plus ancien en rapport avec la vitesse d'adsorption, et basé sur les capacités d'adsorption. L'équation différentielle de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (6)$$

Les deux paramètres du modèle sont  $k_f$  et  $q_e$ .

L'équation du premier ordre de Lagergren est aussi désignée par équation du pseudo-premier ordre, en vue de faire la distinction entre équations relatives aux concentrations en solution et aux capacités d'adsorption (Ho et McKay, 1998 a). L'intégration de l'expression (6), avec utilisation des conditions aux limites ( $q_t = 0$  mg/g à  $t = 0$ ), conduit à :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_f t}) \quad (7)$$

### 3.1.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'utilisation originale de ce modèle a été proposée par Blanchard et al. (1984), pour décrire la cinétique d'élimination d'ions de métaux lourds dissous dans l'eau. Cette élimination procède par échange ionique sur zéolite naturelle. L'équation différentielle de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Les deux paramètres du modèle sont  $k_s$  et  $q_e$ .

L'intégration de l'expression différentielle (8) ci-dessus, avec utilisation des conditions aux limites ( $q_t = 0$  mg/g à  $t = 0$ ), conduit aux Équations (9) et (10), respectivement linéaire et non linéaire :

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_s t \quad (9)$$

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + k_s q_e t} \quad (10)$$

Ce modèle a été ensuite examiné par Ho et McKay (1998 b), pour analyser la cinétique de sorption d'ions métalliques divalents sur de la tourbe. Les liaisons chimiques entre les ions métalliques et les groupements fonctionnels (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, phénols,...) polaires présents en surface sont responsables de l'échange ionique observé. Ces auteurs ont proposé une nouvelle équation linéaire, dont l'usage s'est trouvé fort répandu :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2 cal} + \frac{t}{q_e cal} \quad (11)$$

### 3.1.3. Modèle d'Elovich

Selon Low (1960) et quelles que soient les controverses, ce modèle aurait en réalité des auteurs inconnus ; et de l'aveu d'un certain Elovich même (Elovich, 1959), sa première utilisation remonterait à 1922 (Tamman et Koster, 1922). Le modèle d'Elovich est largement utilisé pour décrire des cinétiques basées sur un phénomène de chimisorption. Rudzinsky et Plazynski (2009), font remarquer que le modèle d'Elovich ne prend pas en considération la désorption, c'est-à-dire qu'il ne s'applique pas aux points expérimentaux pour lesquels l'équilibre sorption-désorption est atteint ; ce modèle ne prévoit ni équilibre ni quantités fixées à l'équilibre. L'équation différentielle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (12)$$

Les deux paramètres du modèle sont  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'intégration de l'Équation (12) avec application des conditions aux limites, conduit à :

$$q_t = \beta^{-1} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (13)$$

Cette équation peut aussi se mettre sous la forme :

$$q_t = \beta^{-1} \ln\left(\frac{t+t_0}{t_0}\right) \quad (14)$$

Dans l'Équation (14),  $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$ .

Dans le cas particulier, où l'approximation : " $t_0 \ll t$ " est valable, une nouvelle équation est obtenue:

$$q_t = \beta^{-1} \ln(\alpha\beta) + \beta^{-1} \ln t \quad (15)$$

### 3.1.4. Modèle d'Avrami

Avrami (1940) a développé ce modèle pour rendre compte de processus de nucléation. Une fonction  $f$  de la fraction  $\alpha(t)$  de surface non entamée dans le processus de nucléation est :

$$f(\alpha(t)) = k_A t^{n_A} \quad (16)$$

Le paramètre  $n$  est une constante qui prend les valeurs 3 ou 4 dans les processus de nucléation étudiés par Avrami. Les hypothèses de nucléation et de phases concernées par le processus de nucléation, permettent d'obtenir l'équation :

$$q_t = q_e (1 - e^{-(k_A t)^{n_A}}) \quad (17)$$

Les trois paramètres du modèle sont  $q_e$ ,  $k_A$  et  $n_A$ . L'application de ce modèle étant faite, comme test purement mathématique de description de  $q_t$  en fonction de  $t$ ,

les valeurs calculées pour  $n_A$  ne sont pas limitées à 3 ou 4 comme dans un processus de nucléation.

Depuis au moins 2003, ce modèle est appliqué à la description de résultats cinétiques d'adsorption liquide-solide : Lopes et al. (2003), Cestari et al. (2004) et Cestari et al. (2005), ont appliqué ce modèle à trois paramètres en RL et ont relié les droites multi-segments obtenues à un phénomène d'adsorption avec plusieurs mécanismes successifs.

### **3.1.5. Modèle de Tobin**

Tobin (1974) a développé ce modèle pour rendre compte de processus de transitions de phases concernant de la nucléation homogène : ce modèle partage la même équation de départ que celui d'Avrami (Voir Paragraphe 3.1.4.). L'introduction de considérations originales, a permis à Tobin de proposer une nouvelle équation :

$$q_t = \frac{q_e k_T t^{n_T}}{1 + k_T t^{n_T}} \quad (18)$$

Les trois paramètres du modèle sont  $q_e$ ,  $k_T$  et  $n_T$ .

## **3.2. Régressions - outils**

L'ensemble des résultats des cinétiques de sorption de BM sur SML est traité selon les cinq modèles cinétiques cités ci-dessus, en utilisant la régression linéaire (RL) et/ou la régression non linéaire (RNL). La régression linéaire est appliquée grâce au logiciel "Origin 8", tandis que la régression non linéaire est appliquée au moyen du tableur Excel 2007 avec l'outil Solver. L'appréciation des résultats obtenus avec les deux types de régression, se fait sur la base des coefficients de régression  $R^2$  qui les accompagnent : Plus  $R^2$  est proche de l'unité et mieux le modèle est *susceptible* de décrire mathématiquement les résultats expérimentaux (D'autres exigences sont exposées plus loin).

Les points suivants résument la mise en œuvre générale des méthodes statistiques de la régression, dans le traitement des résultats expérimentaux c'est-à-dire de description mathématique des faits concrets de la sorption au cours du temps, de BM sur SML :

✓ La régression se fait entre deux variables et recherche une relation mathématique entre elles. Une variable est ainsi dépendante de l'autre, en l'occurrence  $q_t$  dépend de la variable indépendante  $t$ .

✓ Pour les modèles à deux paramètres, l'intégration de la forme différentielle – avec respect des conditions aux limites – conduit à une expression de la variable  $q_t$  en fonction de la variable indépendante  $t$ . Les équations obtenues sont

désignées par "équations RNL" des modèles correspondants, pour signifier que ce sont les équations exploitées dans les régressions non linéaires.

✓ RL résout par définition une équation linéaire et fournit deux valeurs : pente et ordonnée à l'origine de la droite obéissant à l'équation linéaire.

✓ RL souvent préférée à RNL en raison de sa simplicité, nécessite de disposer d'une relation linéaire entre  $q_t$  (ou une expression de  $q_t$ ) et la variable indépendante  $t$  (ou une expression de cette variable indépendante  $t$ ). L'équation linéaire est désignée par "équation RL" et peut nécessiter un remodelage de l'équation RNL.

✓ Pour les modèles à trois paramètres envisagés dans la présente étude, des équations sont établies à partir de la forme basique (en fraction de surface transformée) ; ces équations constituent les équations RNL des modèles concernés. RL appliquée aux modèles à trois paramètres, ne permet de déterminer que deux paramètres parmi les trois. En raison de ce handicap, nous n'avons pas appliqué RL aux modèles d'Avrami et de Tobin dans la présente étude.

✓ Les équations RNL et RL relatives aux cinq modèles testés dans la présente étude, sont résumées dans le Tableau 4. Ce dernier distingue deux entités  $q_e \text{ exp}$  et  $q_e \text{ cal}$  qui sont respectivement la valeur expérimentale de  $q_e$  et la valeur théorique (que le modèle permet de calculer). Sauf pour le modèle d'Elovich, la quantité  $q_e$  constitue l'un des 2 ou 3 paramètres à calculer : les équations RL du Tableau 4 montrent que  $q_e$  n'est pas calculable avec les modèles d'Avrami et de Tobin en RL ; de plus avec le modèle de Lagergren il y a utilisation de la valeur expérimentale de  $q_e$ , quand ce modèle est censé la calculer : un inconvénient de RL par rapport à RNL.

### 3.3. Régression linéaire

#### 3.3.1. Démarche générale adoptée

Nous avons déjà mentionné que chaque cinétique de sorption de BM sur SML a été menée au moins en double. Chaque valeur  $q_t$  est la moyenne d'au moins 2 valeurs expérimentales, correspondant à des cinétiques menées dans les mêmes conditions opératoires et autant que possible, avec répétabilité des gestes. Les valeurs expérimentales extrêmes qui entrent dans le calcul de la moyenne constituent les bornes du domaine de variation de  $q_t$ . Par suite chaque valeur expérimentale  $q_t$  est entachée d'une erreur  $\Delta q_t$  :

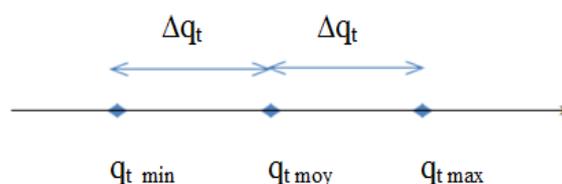


Tableau 4: Modèles cinétiques testés et leurs expressions mathématiques, dans les deux types de régression.

Modèles		Équations	
Pseudo-premier ordre		$q_t = q_{e\text{ cal}} (1 - e^{-k_f t})$	RNL
		$\log(q_{e\text{ exp}} - q_t) = \log(q_{e\text{ cal}}) - (k_f / \ln 10)t$	RL
Pseudo-second ordre		$q_t = \frac{k_s q_{e\text{ cal}}^2 t}{1 + k_s q_{e\text{ cal}} t}$	RNL
		$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_{e\text{ cal}}^2} + \frac{t}{q_{e\text{ cal}}}$	RL
Elovich	sans approximation	$q_t = \beta^{-1} \ln(1 + \alpha\beta t)$	RNL
		Non disponible	RL
	avec approximation	$q_t = \beta^{-1} \ln(\alpha\beta) + \beta^{-1} \ln t$	RL et RNL
Avrami		$q_t = q_{e\text{ cal}} (1 - e^{-(k_A t)^{n_A}})$	RNL
		$\ln \left( \ln \left( \frac{q_{e\text{ exp}}}{q_{e\text{ exp}} - q_t} \right) \right) = n_A \ln k_A + n_A \ln t$ *	RL
Tobin		$q_t = \frac{q_{e\text{ cal}} k_T t^{n_T}}{1 + k_T t^{n_T}}$	RNL
		$\ln \left( \frac{q_t}{q_{e\text{ exp}} - q_t} \right) = \ln k_T + n_T \ln t$ *	RL

\* : non utilisées dans ce travail

Par ailleurs, la régression linéaire qui donne l'équation d'une droite passant au plus près des points expérimentaux, peut se faire en considérant un niveau de confiance donné. Dans le cas du présent travail, les calculs ont été effectués pour un niveau de confiance de 95 % (valeur raisonnable généralement conseillée). Le logiciel calcule ainsi, non seulement l'équation de la droite moyenne mais également, les équations des droites extremums qui encadrent cette droite avec un

niveau de confiance de 95 % : Pente et ordonnée à l'origine de la droite moyenne sont chacune donnée dans des intervalles définis par des bornes.

### 3.3.2. Critères d'appréciation des résultats - exemple

Pour expliquer l'appréciation du résultat de modélisation d'une cinétique donnée par un modèle cinétique donné en utilisant la régression linéaire, un exemple est traité ci-après avec le modèle de Lagergren. Les différentes étapes suivies sont, dans l'ordre:

- Disposer de tableau avec colonnes  $t$ ,  $q_t$  (valeurs moyennes expérimentales) et  $\Delta q_t$ .
- Déduire la valeur expérimentale moyenne  $q_e$  : en l'occurrence, il s'agit de  $q_{e \text{ exp}}$ .
- Remplir deux nouvelles colonnes  $\log_{10}(q_{e \text{ exp}} - q_t)$  et  $\Delta(\log_{10}(q_{e \text{ exp}} - q_t))$  (Voir ci-dessous, remarque\* pour ce calcul).
- Placer sur un diagramme  $(t ; \log_{10}(q_{e \text{ exp}} - q_t))$ , tous les points expérimentaux disponibles ; puis munir chaque point de ses barres d'erreurs (calculées au point ci-dessus).
- Procéder au calcul des droites, moyenne et extremums. Relever  $R^2$  et les valeurs de pentes et d'ordonnées à l'origine.
- Déduire la valeur moyenne de  $q_{e \text{ cal}}$  à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite moyenne; puis à partir des deux autres droites, déduire les bornes de l'intervalle de confiance des valeurs de  $q_{e \text{ cal}}$ .
- Si  $R^2$  est proche de 1, le modèle de Lagergren sera considéré convenable pour décrire les données expérimentales de la cinétique mais à condition que le domaine expérimental de variation de  $q_e$  chevauche l'intervalle théorique calculé pour  $q_e$ , dans le cadre du niveau de confiance adopté.

*Remarque* : Le temps est la variable indépendante sur laquelle on ne considère pas d'erreur ; par suite les barres d'erreurs sont toujours verticales et leur calcul utilise les formules classiques (via l'opérateur logarithme). Ce calcul donne:

$$\Delta(\log_{10}(q_{e \text{ exp}} - q_t)) = \frac{\Delta q_{e \text{ exp}} + \Delta q_t}{(q_{e \text{ exp}} - q_t) \ln 10} \quad (19)$$

### 3.3.3. Résultats RL : Modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordres

Le Tableau 5 regroupe les résultats de modélisations RL selon les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordres, pour les cinétiques relatives à l'effet de la concentration initiale  $C_0$ . Le reste des résultats RL sera exposé au paragraphe suivant pour une comparaison directe entre résultats RL et RNL.

**Tableau 5** : Paramètres des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre appliqués en RL, à la cinétique de sorption de BM ( $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH = naturel) sur 1 g de SML ( $d_p$  : 0.630 mm - 2.0 mm) ; cinétique, sous l'influence des variations de la concentration initiale.

$C_0$	Modèle de Lagergren			Modèle de Pseudo-second ordre				
	Valeur moyenne	Limite inférieure	Limite supérieure	Valeur moyenne	Limite inférieure	Limite supérieure		
50	$R^2$	<b>0,9964</b>			$R^2$	<b>0,9982</b>		
	$q_{e \text{ exp}}$	21,8	21,4	22,3	$q_{e \text{ exp}}$	21,8	21,4	22,3
	$q_{e \text{ cal}}$	20,7	18,9	22,7	$q_{e \text{ cal}}$	23,7	23,1	24,3
	$k_f$	2,46E-01	2,42E-01	2,50E-01	$k_s$	1,89E-02	1,69E-02	2,18E-02
80	$R^2$	<b>0,6223</b>			$R^2$	<b>0,9964</b>		
	$q_{e \text{ exp}}$	33,6	32,4	34,8	$q_{e \text{ exp}}$	33,6	32,4	34,8
	$q_{e \text{ cal}}$	11,6	4,8	27,9	$q_{e \text{ cal}}$	36,8	35,8	37,8
	$k_f$	1,20E-01	7,62E-02	1,63E-01	$k_s$	1,02E-02	9,11E-03	1,19E-02
100	$R^2$	<b>0,9603</b>			$R^2$	<b>0,9983</b>		
	$q_{e \text{ exp}}$	37,2	36,6	37,8	$q_{e \text{ exp}}$	37,2	36,6	37,8
	$q_{e \text{ cal}}$	62,9	37,8	104,6	$q_{e \text{ cal}}$	40,8	40,1	41,6
	$k_f$	2,40E-01	2,18E-01	2,62E-01	$k_s$	9,67E-03	8,85E-03	1,07E-02
300	$R^2$	<b>0,7774</b>			$R^2$	<b>0,9628</b>		
	$q_{e \text{ exp}}$	62,4	62,2	62,6	$q_{e \text{ exp}}$	62,4	62,2	62,6
	$q_{e \text{ cal}}$	109,8	33,8	356,1	$q_{e \text{ cal}}$	64,5	59,1	71,0
	$k_f$	2,47E-01	1,85E-01	3,08E-01	$k_s$	5,16E-03	4,41E-03	7,04E-03

L'examen du Tableau 5 montre des valeurs  $R^2$  plus importantes en général pour le modèle du pseudo-second ordre. Dans le cadre de RL, le modèle du pseudo-second ordre, s'applique à la description des résultats expérimentaux, avec des valeurs  $R^2$  convenables, sauf pour la concentration initiale de 300 mg/L (représentative de la saturation). Toutefois aussi satisfaisantes que soient les valeurs  $R^2$  de ce modèle (pour des  $C_0$  en deçà de la saturation), force est de constater que le domaine théorique des variations de  $q_e$  (caractérisé par une étendue limitée, en accord avec  $R^2$  convenable) ne recoupe pas le domaine expérimental des variations

de cette même grandeur : les valeurs calculées obtenues et leurs domaines de variations sont supérieurs aux données expérimentales.

Pour l'ensemble des six autres paramètres d'influence sur la cinétique de sorption de BM sur SML (vitesse d'agitation, dose de SML, taille des particules de SML, force ionique, pH initial et température), et pour des résultats avec  $R^2$  satisfaisant, via RL ; le même constat d'écart est fait, entre les valeurs des capacités expérimentales et celles calculées selon le modèle de pseudo-second ordre. Cela pousse à douter également, des valeurs calculées de constantes de vitesse de sorption. En effet, RL est basée sur l'utilisation d'équations remodelées pour être adaptées à cette méthode (Cf. Paragraphe 3.2. et Tableau 4). L'obtention d'équations linéaires à partir d'équations quelconques, utilise les opérateurs fraction ou logarithme responsables d'écrasement ou du moins de modification d'échelle qui ne sont pas sans répercussion sur le résultat final de la régression.

La manipulation des équations d'un modèle pour aboutir à des équations linéaires, a déjà soulevé le problème suivant : des résultats différents sont obtenus en utilisant une équation linéaire selon l'une ou l'autre de ses formulations (Ho, 2006). Les différentes formulations conduisent à la distorsion des erreurs et/ou vont en contre-sens de la notion de variable indépendante nécessaire en RL (El-Khaiary et al., 2010).

Les inconvénients cités ci-dessus, s'ajoutent au fait que RL s'applique par définition, aux modèles à deux paramètres (et non à 3 paramètres), pour justifier de notre intérêt pour RNL.

### **3.4. Régression non linéaire**

Les modélisations en RNL ont été réalisées selon le mode décrit par Brown (2001), en utilisant une feuille de calcul du tableur Excel 2007. Suite à des réserves émises par des collègues physiciens chercheurs, sur la stabilité des résultats obtenus avec des systèmes de calcul payants, nous avons confronté nos résultats avec Excel, aux résultats testés avec "Xmgrace" dans le système d'exploitation en libre accès, "gnuplot". Les résultats ont été absolument identiques. De plus, nous avons testé un second logiciel payant, "Kaleidagraph" ; les résultats sont restés identiques. Bien que la préparation d'une première feuille de calcul Excel, soit plus laborieuse que l'utilisation quasi instantanée du logiciel Kaleidagraph, nous avons préféré continuer sur Excel car l'interface calcul/utilisateur nous a été plus commode, notamment avec des itérations successives facilement contrôlables.

#### **3.4.1. Démarche générale**

Le calcul en RNL permet d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle considéré, avec une certaine valeur du coefficient de détermination  $R^2$ . Pour un

niveau de confiance de 95 %, les valeurs du paramètre statistique de Student :  $t$ -critique, et de l'erreur standard sur les quantités calculées  $q_{t \text{ cal}}$ , permettent de calculer les bornes des intervalles de confiance (intervalles théoriques) (Brown, 2001). Le calcul est accompagné des tracés sur un même diagramme de quatre courbes  $q_t = f(t)$  :

- Courbe expérimentale,  $q_{t \text{ exp}} = f(t)$ , courbe tracée avec les points expérimentaux munis de barres d'erreurs verticales.
- Courbe théorique moyenne  $q_{t \text{ cal}} = f(t)$ . Celle-ci est tracée avec les valeurs  $q_t$  calculées à l'aide de l'équation du modèle considéré et grâce aux valeurs affichées (en fin d'itérations) des paramètres du modèle (les valeurs affichées des paramètres du modèle ont été successivement optimisées, au cours des itérations, pour que la courbe théorique moyenne passe au plus près de la courbe expérimentale).
- Courbe théorique minimum, courbe tracée avec les valeurs  $q_{t \text{ cal}}$  de la borne inférieure de l'intervalle de confiance.
- Courbe théorique maximum, courbe tracée avec les valeurs  $q_{t \text{ cal}}$  de la borne supérieure de l'intervalle de confiance.

### **3.4.2. Critères d'appréciation des résultats**

Comme en RL, un modèle cinétique appliqué à la description mathématique de résultats de sorption de BM sur SML, est jugé satisfaisant si le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de 1.

Pour une meilleure appréciation des résultats obtenus, nous avons procédé au calcul des différences (en valeurs absolues) entre valeurs expérimentales et valeurs calculées  $q_t$ . La plus importante parmi les différences ainsi calculées est notée EMV (Ecart Maximum entre Valeurs, expérimentale et calculée). De plus lorsque  $R^2$  se rapproche de 1, les 3 courbes théoriques (décrites dans le Paragraphe 3.4.1.) se resserrent autour des points expérimentaux et chevauchent leurs barres d'erreurs.

### **Cas particulier du modèle d'Elovich**

Selon que l'approximation " $(\alpha\beta)^{-1}$  est négligeable devant  $t$ ", soit valable ou non valable, deux cas sont possibles et correspondent respectivement à:

- Disponibilité d'équation linéaire et donc, RL de même que RNL sont possibles.
- Seule l'équation non linéaire est disponible et par suite, seule RNL est possible.

Les équations relatives à chaque cas sont consignées dans le Tableau 4. Dans le cas de la présente thèse, les deux possibilités sont examinées et la terminologie suivante est adoptée :

- "*modèle d'Elovich avec approximation*", ou "*modèle d 'Elovich (version 1)*" : cette version est la plus fréquemment retrouvée dans les applications publiées de ce modèle ((Ayari et al., 2008), (Aysu et Kuçuk, 2015), (Ho et McKay, 2002 et 2004) , (Netzahuatl-Muñoz et al., 2015), (Soderlund et al., 2016) ).
- "*modèle d'Elovich sans approximation*", ou "*modèle d 'Elovich (version 2)*" : cette version rarement utilisée: Nous l'avons retrouvée appliquée, une seule fois, par Skodras et al. (2008).

Dans cette thèse, l'application du modèle d'Elovich avec approximation est suivie d'une vérification de l'approximation en fin de calcul (l'absence d'une telle démarche est déplorable sur de nombreux travaux publiés). Pour procéder à cette vérification, les points suivants sont considérés:

- Calcul de  $t_o = (\alpha\beta)^{-1}$ .
- $t_o$  est considéré négligeable devant  $t$  à partir d'un seuil de 5 % :

$$\frac{t_o}{t} \leq 5 \% \equiv t \geq \frac{t_o}{5 \cdot 10^{-2}} = t_{seuil} \quad (20)$$

- Calcul de  $t_{seuil}$  ou temps au-delà duquel  $t_o$  serait négligeable.
- L'approximation est d'autant mieux justifiée que  $t_{seuil}$  est faible.

### **3.4.3. Prévision du temps d'équilibre**

Dans cette thèse une nouvelle donnée est estimée : le temps théorique au bout duquel l'équilibre de sorption - désorption est considéré atteint. Cette détermination est possible grâce à la RNL. Par cette méthode, les données expérimentales de sorption sont ajustées à une courbe mathématique, avec un intervalle de confiance donné. Pour un niveau de confiance de 95 % par exemple, la valeur statistique correspondante du paramètre critique-t et la valeur de l'erreur standard permettent de calculer la limite de l'intervalle de confiance (CL) de chaque valeur calculée de la variable dépendante (Brown, 2001), en l'occurrence  $q_t$ . Sachant que par définition le temps d'équilibre est atteint, lorsque la quantité sorbée est  $q_e$ , il est par suite logique de considérer que l'équilibre est atteint au temps correspondant à la sorption de la valeur minimale calculée de  $q_e$  soit  $(q_{e \text{ cal}} - CL)$ . Le temps d'équilibre théorique est ainsi calculé pour chaque modèle, sauf pour les deux formulations du modèle d'Elovich; modèle qui n'est basé sur aucune considération de réaction inverse de désorption.

### **Contrôle de l'outil Solver**

Lors de l'application de modèles cinétiques aux données expérimentales, trois cas sont possibles :

- (i)  $R^2$  est faible ; le modèle est inadéquat.
- (ii)  $R^2$  est proche de 1 et les paramètres calculés du modèle permettent de retrouver un recoupement des valeurs expérimentales, de  $q_e$  et de temps d'équilibre : le modèle est adéquat.
- (iii)  $R^2$  est proche de 1 et les paramètres calculés du modèle ne recourent pas les valeurs expérimentales de  $q_e$  et de temps d'équilibre (tous les cas rencontrés dans ce sens, sont caractérisés par des valeurs calculées importantes devant les valeurs expérimentales).

Lorsque le résultat de RNL est du type décrit dans (iii), nous avons contrôlé l'outil Solver afin d'orienter la résolution vers une solution compatible avec l'expérience. La compatibilité repose sur l'intersection des domaines de variations calculées et expérimentales de  $q_e$  et sur l'égalité de temps d'équilibre théorique et réel. La maîtrise de ce type de calcul repose sur les points suivants :

- Dans un calcul avec Solver libre, à mesure que le nombre d'itérations du Solver croît, les paramètres du modèle cinétiques (qui sont pris en tant que paramètres du Solver) sont de mieux en mieux ajustés pour que les valeurs  $q_t$  calculées selon le modèle envisagé, se rapprochent au mieux des valeurs expérimentales ; en même temps  $R^2$  augmente.
- Si le nombre d'itérations demandé au Solver est inférieur au nombre nécessaire pour aboutir à la solution avec  $R^2$  maximum, alors le Solver s'arrête et affiche une solution intermédiaire de valeurs calculées pour les paramètres et pour  $R^2$ .
- Par ailleurs, le Solver peut s'arrêter sur une solution intermédiaire lorsqu'il est soumis à des contraintes supplémentaires sur les paramètres qu'il doit calculer : c'est l'orientation ou contrôle du Solver, par opposition au Solver libre. Tout contrôle du Solver aboutit à une valeur diminuée de  $R^2$ , mais celle-ci peut dans certains cas, être préférée en raison du recoupement des résultats expérimentaux.

#### **3.4.4. Résultats RNL des cinq modèles cinétiques**

Les résultats de modélisations sont regroupés sur différents tableaux (Tableaux 6 à 12). Chaque tableau est relatif à l'étude de l'influence de l'un des 7 paramètres envisagés sur la cinétique de sorption de BM sur SML : Les diverses valeurs assignées au paramètre en question sont réparties sur une première colonne. Les

deux colonnes suivantes sont réservées aux valeurs expérimentales de  $q_e$  et des temps d'équilibre.

Par ailleurs, chaque tableau contient à la fois, les résultats RNL pour l'ensemble des cinq modèles ; de même que les résultats RL (qui ne sont envisageables que pour les modèles à deux paramètres). Les données de chaque modèle sont disposées selon 1 à 3 colonnes. Ainsi, les différents modèles (chacun avec les 2 régressions) peuvent être confrontés sur une ligne déterminée (sur une donnée de même type :  $q_e$ ,  $R^2$ , etc...). Les colonnes relatives à un modèle cinétique donnée, se succèdent ainsi :

- Une première colonne est dédiée aux résultats RL pour les modèles à deux paramètres. Cette colonne est absente pour les deux modèles à trois paramètres et pour le modèle d'Elovich sans approximation, puisqu'il n'est pas doté d'équation linéaire.
- Tous les modèles comportent au moins une colonne dédiée aux résultats RNL : Il s'agit de résultats obtenus avec le Solver libre. Cette colonne porte la mention "Solver libre".
- Lorsque le contrôle du Solver a été nécessaire (Cf. Paragraphe 3.4.3.), une seconde colonne de résultats RNL s'ajoute à la précédente et est baptisée "Contrôle du Solver".
- Dans le cas particulier du modèle d'Elovich (version 1), une colonne unique représente les résultats confondus de RL et RNL, car l'équation RNL est justement une équation linéaire ne nécessitant aucun remodelage supplémentaire pour une application en RL. Le modèle d'Elovich ne calcule aucune donnée d'équilibre, il en résulte que le contrôle du Solver n'est effectué dans aucune des deux versions du modèle.

La définition de même que les symboles et unités des grandeurs, présentes sur les tableaux de modélisation des cinétiques, figurent sur la liste dédiée à cet effet, en page 5. Les unités sont omises sur les tableaux, pour raison de place.

### **3.4.4.1. Effet de la concentration initiale**

Les résultats de modélisations – obtenus selon les deux types de régression – relatifs à l'effet de la concentration initiale  $C_0$ , sont répartis sur deux tableaux. Les résultats obtenus avec des valeurs  $C_0$  en deçà de la saturation, sont regroupés sur le Tableau 6 ; tandis que le Tableau 7 est dédié aux résultats relatifs à  $C_0 = 300$  mg/L, représentative de la saturation.

Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $V = 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ , pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet des variations de la concentration initiale du colorant ( $C_0$  en deçà de la saturation).

			Modèles à deux paramètres										Modèles à trois paramètres						
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin			
$C_0$	$q_{e \text{ exp}}$	$t_{eq \text{ exp}}$	$q_{e \text{ cal}}$	RL	RNL	$q_{e \text{ cal}}$	RL	RNL		RL et RNL (résultats identiques)	$q_{e \text{ cal}}$	RNL	$q_{e \text{ cal}}$	RNL		$q_{e \text{ cal}}$	RNL		
				Solver libre	Solver libre		Contrôle du Solver	Solver libre	Contrôle du Solver			Solver libre		Contrôle du Solver	Solver libre		Contrôle du Solver		
50	(21,8 +/- 0,4)	12	$q_{e \text{ cal}}$	20,7	20,3	$q_{e \text{ cal}}$	23,7	23,0	21,4	$\alpha$	36,761	$\alpha$	26,588	$q_{e \text{ cal}}$	23,2	21,2	$q_{e \text{ cal}}$	27,9	21,4
			$k_f$	0,246	0,357	$k_s$	1,89E-02	2,05E-02	2,72E-02	$\beta$	0,249	$\beta$	0,226	$k_A$	0,240	0,317	$k_T$	0,410	0,601
			$R^2$	0,9994	0,9392	$R^2$	0,9982	0,9762	0,9698	$R^2$	0,9704	$R^2$	0,9853	$R^2$	0,9926	0,9875	$R^2$	0,9906	0,9699
			$t_{eq \text{ cal}}$		5	$t_{eq \text{ cal}}$		19	12	$t_{seuil}$	2,2	$t_{seuil}$	3,3	$t_{eq \text{ cal}}$	24	12	$t_{eq \text{ cal}}$	221	12
			EMV		3,0	EMV		1,9	2,0	EMV	2,1	EMV	1,8	EMV	1,4	1,5	EMV	1,6	2,0
80	(33,9 +/- 0,2)	17	$q_{e \text{ cal}}$	11,6	32,4	$q_{e \text{ cal}}$	36,8	37,0	34,4	$\alpha$	45,631	$\alpha$	29,082	$q_{e \text{ cal}}$	34,9	34,7	$q_{e \text{ cal}}$	40,6	34,8
			$k_f$	0,120	0,288	$k_s$	1,02E-02	1,00E-02	1,41E-02	$\beta$	0,151	$\beta$	0,132	$k_A$	0,235	0,240	$k_T$	0,373	0,418
			$R^2$	0,6223	0,9685	$R^2$	0,9965	0,9844	0,9739	$R^2$	0,9664	$R^2$	0,9808	$R^2$	0,9891	0,9891	$R^2$	0,9876	0,9784
			$t_{eq \text{ cal}}$		7	$t_{eq \text{ cal}}$		32	17	$t_{seuil}$	2,9	$t_{seuil}$	5,2	$t_{eq \text{ cal}}$	18	17	$t_{eq \text{ cal}}$	93	17
			EMV		4,4	EMV		3,08	2,8	EMV	4,3	EMV	3,3	EMV	2,2	2,2	EMV	2,4	3,3
100	(37,2 +/- 0,6)	19	$q_{e \text{ cal}}$	62,9	34,7	$q_{e \text{ cal}}$	40,8	38,6		$\alpha$	84,682	$\alpha$	60,472	$q_{e \text{ cal}}$	41,8	37,7	$q_{e \text{ cal}}$	52,7	38,3
			$k_f$	0,240	0,393	$k_s$	9,67E-03	1,46E-02		$\beta$	0,155	$\beta$	0,142	$k_A$	0,208	0,313	$k_T$	0,420	0,662
			$R^2$	0,9603	0,9226	$R^2$	0,9983	0,9687		$R^2$	0,9774	$R^2$	0,9897	$R^2$	0,9937	0,9901	$R^2$	0,9927	0,9735
			$t_{eq \text{ cal}}$		4	$t_{eq \text{ cal}}$		15		$t_{seuil}$	1,5	$t_{seuil}$	2,3	$t_{eq \text{ cal}}$	48	19	$t_{eq \text{ cal}}$	1635	19
			EMV		7,4	EMV		6,2		EMV	4,5	EMV	3,3	EMV	2,7	3,2	EMV	2,5	5,0
150	(55,5 +/- 0,1)	19	$q_{e \text{ cal}}$	54,9	50,4	$q_{e \text{ cal}}$	58,2	57,5	56,6	$\alpha$	94,346	$\alpha$	63,295	$q_{e \text{ cal}}$	59,2	54,9	$q_{e \text{ cal}}$	71,0	55,2
			$k_f$	0,282	0,385	$k_s$	9,63E-03	8,66E-03	9,23E-03	$\beta$	0,099	$\beta$	0,087	$k_A$	0,233	0,298	$k_T$	0,415	0,599
			$R^2$	0,9984	0,9386	$R^2$	0,9929	0,9821	0,9818	$R^2$	0,9854	$R^2$	0,9950	$R^2$	0,9985	0,9956	$R^2$	0,9979	0,9816
			$t_{eq \text{ cal}}$		4	$t_{eq \text{ cal}}$		21	19	$t_{seuil}$	2,1	$t_{seuil}$	3,6	$t_{eq \text{ cal}}$	40	19	$t_{eq \text{ cal}}$	790	19
			EMV		6,8	EMV		4,3	4,1	EMV	3,7	EMV	2,1	EMV	1,1	2,2	EMV	1,3	4,6

Tableau 7 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 300$  mg/L représentative de la saturation,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm).

$C_0 = 300$ mg/L ; $q_{e\ exp} = (62,4 \pm 0,2)$ mg/g ; $t_{e\ exp} = 21$ h																			
Modèles à deux paramètres																			
Pseudo-premier ordre						Pseudo-second ordre					Elovich (version 1)			Elovich (version 2)					
1 étape			2 étapes			1 étape			2 étapes		1 étape		2 étapes	1 étape		2 étapes			
	RL	RNL Solver libre		RNL Solver libre		RL	RNL Solver libre		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RL et RNL (mêmes résultats)		RNL Solver libre		RNL Solver libre		RNL Solver libre	
$Q_{e\ cal}$	109,8	52,8	$Q_{e\ 1\ cal}$	42,7	$Q_{e\ cal}$	64,5	59,6	$Q_{e\ 1\ cal}$	47,0	47,3	$\alpha$	121,473	$\alpha 1$	175,931	$\alpha$	83,921	$\alpha 1$	143,785	
			$k_{f1}$	0,855				$k_{s1}$	2,62E-02	2,58E-02			$\beta 1$	0,118					
$k_f$	0,247	0,410	$Q_{e\ 2\ cal}$	20,7	$k_s$	5,16E-03	9,14E-03	$Q_{e\ 2\ cal}$	19,5	15,7	$\beta$	9,83E-02	$\alpha 2$	5,781	$\beta$	8,90E-02	$\alpha 2$	3,827	
			$k_{f2}$	0,308				$k_{s2}$	2,39E-02	5,08E-02			$\beta 2$	0,293			$\beta 2$	0,302	
			$Q_{e\ tot\ cal}^*$	63,4				$Q_{e\ tot\ cal}^*$	66,5	63,0									
$R^2$	0,7774	0,8381	$R^2$	0,9756	$R^2$	0,9628	0,9147	$R^2$	0,9888	0,9853	$R^2$	0,9478	$R^2$	0,9868	$R^2$	0,9681	$R^2$	0,9902	
$t_{e\ cal}$		3	$t_{e\ cal}$	18	$t_{e\ cal}$		9	$t_{e\ cal}$	27	20	$t_{seuil}$	1,7	$t_{seuil}$	1,0	$t_{seuil}$	2,7	$t_{seuil}$	1,2	
EMV			EMV	6,3	EMV		7,3	EMV	4,1	4,2	EMV	5,9	EMV	4,2	EMV	6,1	EMV	4,4	
Modèles à trois paramètres																			
Avrami						Tobin													
1 étape			2 étapes			1 étape			2 étapes										
	RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver								
$Q_{e\ cal}$	277,6	63,8	$Q_{e\ 1\ cal}$	46,5	45,7	$Q_{e\ cal}$	438,0	63,0	$Q_{e\ 1\ cal}$	53,1	47,7	$n_A$	0,312	0,500	$n_T$	0,755	0,977	$t_{e\ cal}$	19
			$k_{A1}$	0,648	0,688				$k_{T1}$	0,917	1,183				$n_T$	0,755	0,977		
$k_A$	4,63E-04	0,218	$Q_{e\ 2\ cal}$	23,5	17,3	$k_T$	5,85E-02	0,608	$Q_{e\ 2\ cal}$	23,9	15,3	$n_A$	0,312	0,500	$n_T$	0,755	0,977	$t_{e\ cal}$	19
			$k_{A2}$	0,120	0,340				$k_{T2}$	0,241	0,909				$n_T$	0,755	0,977		
			$n_A$	0,603	0,633				$n_T$	0,755	0,977				$n_T$	0,755	0,977		
			$Q_{e\ tot\ cal}^*$	70,01	63,00				$Q_{e\ tot\ cal}^*$	77,0	63,0				$Q_{e\ tot\ cal}^*$	77,0	63,0		
$R^2$	0,9762	0,9602	$R^2$	0,9927	0,9911	$R^2$	0,9762	0,9401	$R^2$	0,9924	0,9854				$R^2$	0,9924	0,9854		
$t_{e\ cal}$	$\infty$	21	$t_{e\ cal}$	39	20	$t_{e\ cal}$	$\infty$	20	$t_{e\ cal}$	152	19				$t_{e\ cal}$	152	19		
EMV	5,7	6,5	EMV	3,1	3,0	EMV	5,7	7,7	EMV	3,2	4,0				EMV	3,2	4,0		

\*

$$: q_{e\ tot\ cal} = q_{e1\ cal} + q_{e2\ cal}$$

a) Concentrations initiales avant la saturation

L'examen du Tableau 6 permet de faire diverses constatations et commentaires :

(i) Un même modèle décrit les mêmes données cinétiques avec des valeurs  $R^2$  plus grandes en RL qu'en RNL (L'ordre inverse est plus rare). De plus, les 2 paramètres calculés de ce modèle sont différents selon les deux types de régression. Par suite, lorsque le remodelage d'équation RNL est nécessaire pour accéder à l'équation linéaire RL, les distorsions d'échelles et d'erreurs ont un impact remarquable sur les résultats. Bien que la mise en œuvre de RNL semble plus laborieuse, cette méthode donne l'ajustement (aux données expérimentales) et le calcul des paramètres, les plus fiables.

(ii) Les valeurs  $R^2$  du modèle d'Elovich sont nettement améliorées en passant de la version 1 (avec approximation) à la version 2 (sans approximation) ; pour cette dernière version les valeurs  $R^2$  habilitent le modèle à décrire mathématiquement les résultats de cinétique. Les valeurs de paramètres sont différentes selon les deux versions du modèle : cela constitue une nouvelle preuve indiscutable de la retombée de l'approximation sur les résultats.

(iii) Pour rappel, la retombée de l'approximation du modèle d'Elovich sur les résultats de ce modèle dans sa version 1 (avec approximation), est chiffrée en termes de  $t_{\text{seuil}}$  (temps au-delà duquel la grandeur calculée  $(\alpha\beta)^{-1}$  est négligeable avec un seuil de 5 %). La plus faible valeur de  $t_{\text{seuil}}$  est de 1,5 h ; valeur suffisamment éloquente pour interdire l'approximation considérée. À titre de simple estimation, la grandeur  $t_{\text{seuil}}$  est aussi calculée dans la version 2 et sa plus faible valeur est de 2,3 h, indiquant qu'il faut dépasser 2,3 h pour pouvoir négliger à 5% près,  $t_0$  devant  $t$ .

(iv) Les deux modèles à trois paramètres décrivent chacun, avec des valeurs de  $R^2$  convenables les données expérimentales  $q_t$  sans contrôle du Solver ; mais chaque modèle nécessite le contrôle du Solver pour recouper les valeurs d'équilibre. Suite à cette contrainte, le modèle de Tobin devient moins performant que le modèle d'Avrami.

(v) Parmi les modèles à 2 paramètres :

- Le modèle de Lagergren n'est pas habilité à décrire les résultats expérimentaux : les valeurs de  $R^2$  sont insuffisantes en général.
- Le modèle de pseudo-second ordre donne de bonnes valeurs  $R^2$  en RL, mais le paramètre d'équilibre  $q_{e \text{ cal}}$  n'est pas en conformité avec la valeur expérimentale. Ce même inconvénient est retrouvé en RNL avec Solver libre et s'ajoute à une chute des valeurs  $R^2$  ; cette chute est plus prononcée en RNL avec Solver guidé.

- Le modèle d'Elovich (version 2) présente de bonnes valeurs de  $R^2$  et des valeurs EMV acceptables.

La Figure 8 est une illustration des modélisations en RNL, dans le cas particulier,  $C_0 = 100$  mg/L.

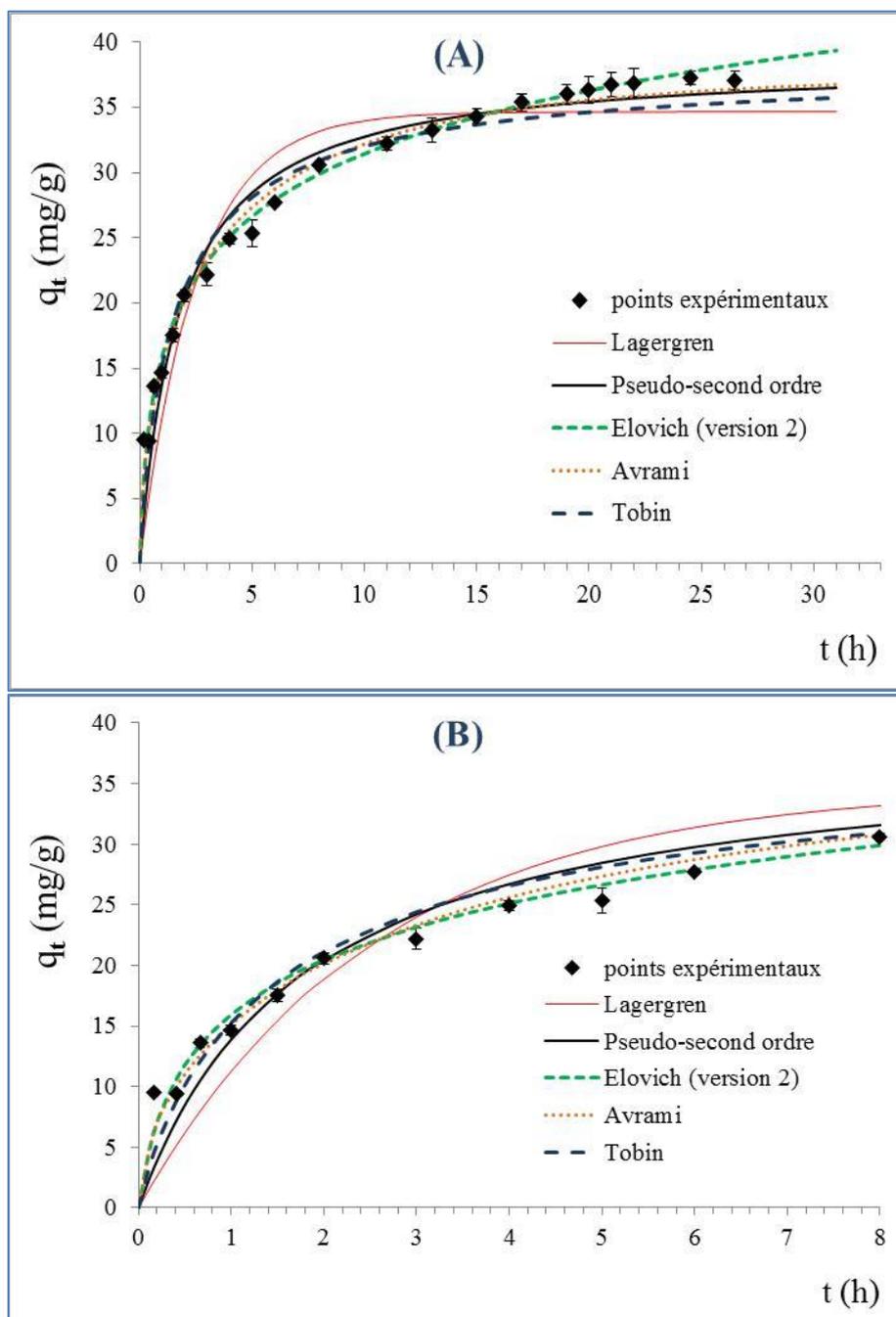


Figure 8 : Modèles cinétiques appliqués en RNL à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C,  $pH =$  naturel) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). (A) : plage de temps totale. (B) : plage de temps limitée de 0 à 8 h.

La Figure 8 (A) montre le modèle de Lagergren bien éloigné de la réalité expérimentale et avec un palier d'équilibre précoce. Parmi les modèles corrects, mais les moins satisfaisants, celui de Tobin s'écarte de la réalité, davantage vers l'équilibre de sorption-désorption. La Figure 8 (B) est un zoom sur les temps avant l'équilibre ; le modèle de pseudo-second ordre est le moins pertinent après celui de Lagergren.

b) Concentrations initiales au-delà de la saturation

Dans ce domaine,  $C_0 = 300$  mg/L constitue un exemple représentatif de la saturation. L'aspect particulier avec un pseudo-palier, de la courbe  $q_t = f(t)$  correspondante, est commenté au Paragraphe 3.3.1 du Chapitre III. Afin de rendre compte du pseudo-palier sur les courbes de modélisation, nous proposons ce que nous désignons par "modèle cinétique en 2 étapes". Cela correspond au split des points expérimentaux sur deux plages de temps. La première englobe les points de zéro à la fin du pseudo-plateau et il lui correspond l'équation classique du modèle cinétique envisagé ; les paramètres de ce modèle sont indicés par 1, en référence à la première plage de données. La seconde plage de temps débute (au-delà de 14 h) à la reprise de la sorption. Dans le cas de cette seconde plage de temps, à l'équation classique du modèle, un second terme est rajouté, avec une nouvelle origine de temps confondue avec le temps de reprise de la sorption. Les paramètres de modèle relatifs au terme ajouté, sont indicés par 2, en référence à la seconde plage de temps. La quantité totale sorbée est l'addition des quantités calculées indicées par 1 et 2. Pour des raisons de clarté, nous désignons par "modèle cinétique en 1 étape", l'application de modèle cinétique aux points expérimentaux sans le split en deux plages de temps. Les paramètres de modélisations en RNL avec ces 2 options de calculs (Tableau 7), ont permis de tracer sur les diagrammes de la Figure 9 (A et B), les courbes cinétiques (théoriques confrontées aux points expérimentaux). Pour éviter la surcharge, les modèles de Lagergren et de Tobin ont été omis.

Le Tableau 7, relatif à l'application des modèles cinétiques sans le split des plages de temps, indique :

- (i) l'incapacité du modèle de pseudo-premier ordre à décrire les résultats aussi bien en RL qu'en RNL.
- (ii) Le modèle de pseudo-second ordre donne une valeur  $R^2$  à la limite de l'acceptable en RL, mais RNL montre que le résultat précédent est magnifié par les distorsions précédemment mentionnées.
- (iii) Le modèle d'Elovich (version 1) se révèle également inadapté avec un  $R^2$  médiocre et une valeur de  $t_{\text{seuil}} = 1,7$  h qui contredit l'hypothèse de calcul pour tous les temps inférieurs à 1,7 h.

- (iv) Le modèle d'Elovich (version 2) présente une valeur  $R^2$ , à priori à la limite de l'acceptable. Cependant, EMV avec une valeur importante, permet de constater que le modèle est assez inadéquat.
- (v) Les deux modèles à 3 paramètres conduisent à des valeurs de quantités sorbées, sans aucun reflet de réalité expérimentale dans le cas de calculs effectués sans contrôle du Solver. L'orientation du Solver - en imposant des contraintes de chevauchement de domaines de variations expérimentales et théoriques pour les données d'équilibre de cinétique de sorption - conduit à des valeurs faibles de  $R^2$  et à des valeurs importantes de EMV .

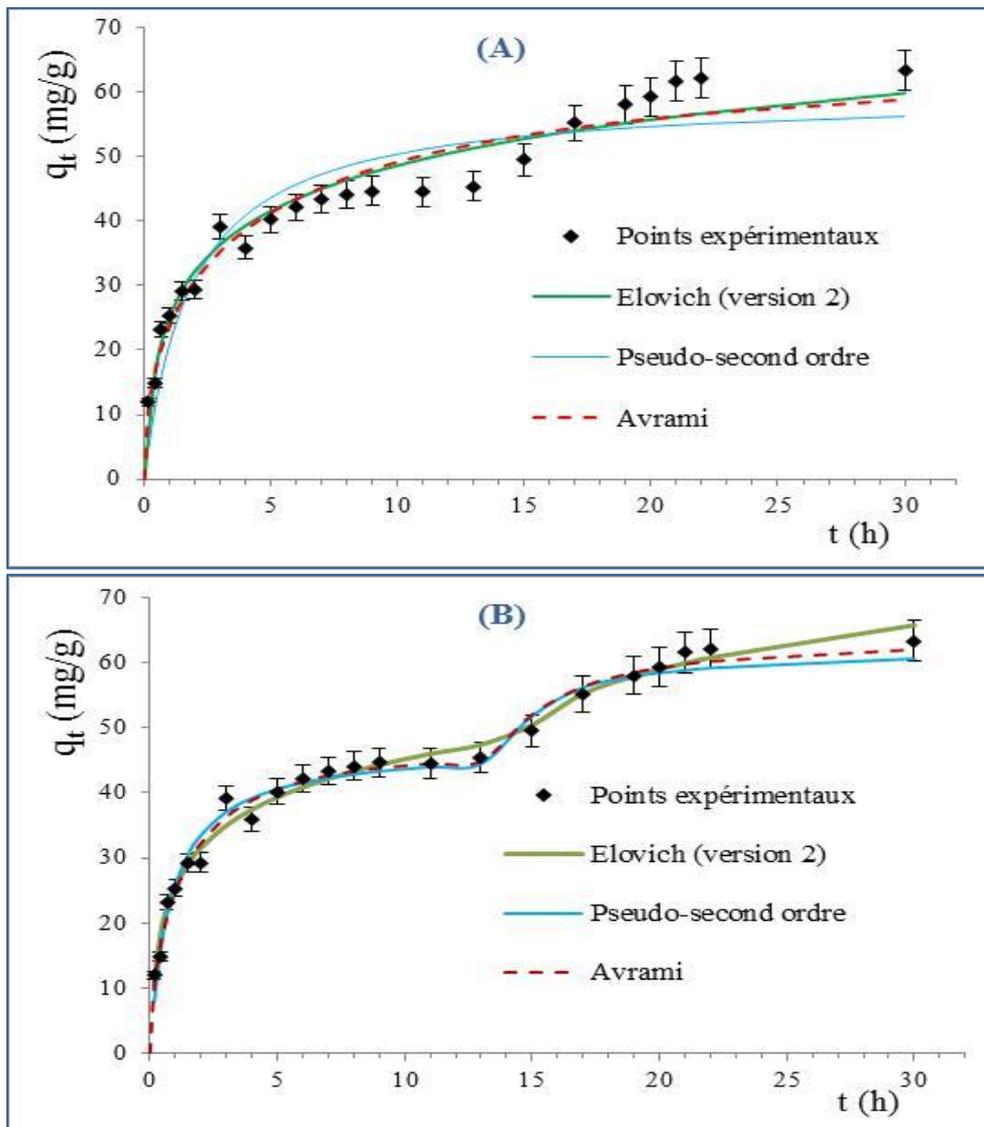


Figure 9 : Modèles cinétiques appliqués en RNL à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 300$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH = naturel) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). (A) : Sans split de la plage de temps. (B) : Avec split de la plage de temps.

À ce stade, la difficulté de désigner un modèle cinétique (parmi les 5 modèles testés) pour décrire sans équivoque, les cinétiques de sorption de BM sur SML (cinétiques concernant des concentrations initiales induisant la saturation de sorption), ne constitue aucune surprise du fait que les équations mathématiques utilisées ne présentent pas deux asymptotes parallèles à l'axe des temps : la considération du split des données est obligatoire pour une description théorique convenable des résultats.

L'application des modèles cinétiques en 2 étapes ne se prête pas à RL et tous les modèles ont été utilisés en RNL. Les résultats obtenus (Tableau 7) indiquent que:

- ✓ Le modèle de Lagergren reste inadapté avec  $R^2$  médiocre et EMV important.
- ✓ Le modèle d'Elovich (version 1) reste inadapté avec  $t_{\text{seuil}} = 1$  h.
- ✓ Le modèle de pseudo-second ordre est devenu adéquat (avec contrôle du Solver).
- ✓ Le modèle d'Elovich (version 2) devient adéquat : sa valeur de  $R^2$  est meilleure que celle du pseudo-second ordre et sans nécessiter d'orientation du Solver.
- ✓ Les deux modèles à 3 paramètres s'avèrent également appropriés chacun, mais avec contrôle du Solver ; le modèle d'Avrami étant le meilleur.

### c) Conclusion

i. L'habilitation d'un modèle cinétique - à décrire mathématiquement les résultats de cinétique de sorption de BM sur SML avec des valeurs  $C_0$  variables - se fait dans le cadre de RNL, qui permet la comparaison entre divers modèles sans l'impact de distorsions d'échelles de valeurs et des erreurs qui les entachent. Les critères de cette habilitation sont : valeur importante de  $R^2$  et valeur faible de "EMV" ; valeurs obtenues sans conflit avec les valeurs expérimentales d'équilibre.

ii. Parmi les modèles à deux paramètres, le modèle d'Elovich testé selon la version 2, s'avère être le meilleur modèle, suivi de loin par le modèle de pseudo-second ordre.

iii. Comme modèle à trois paramètres, le modèle d'Avrami est meilleur que le modèle de Tobin.

iv. Dans un classement général des modèles habilités, en l'occurrence Elovich, Avrami, Tobin et pseudo-second ordre, la considération du "ndl" : nombre de degrés de liberté, est essentielle, car elle constitue une caractéristique majeure de fiabilité et de maniabilité à la fois. Par suite un modèle à deux paramètres est privilégié devant un modèle à trois paramètres (ce dernier ayant un ndl diminué de 1). De même, chaque contrainte imposée au Solver, diminue d'une unité le ndl. Les modèles retenus sont alors classés dans l'ordre décroissant suivant :

Elovich (version 2) > Avrami >> Tobin ~ Pseudo-second ordre.

### 3.4.4.2. Effet de la vitesse d'agitation

Le Tableau 8 résume les résultats de modélisation relatifs à l'influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de sorption de BM sur SML. L'examen de ces résultats selon les critères détaillés dans le Paragraphe précédent, permet d'exclure les modèles de Lagergren et d'Elovich (version 1) ; les quatre modèles restants sont considérés adéquats à la description mathématique des données expérimentales de cinétique de sorption de BM sur SML. Le classement par ordre décroissant de pertinence est le même qu'avec l'effet de la concentration initiale :

Elovich (version 2) > Avrami >> Tobin ~ Pseudo-second ordre.

### 3.4.4.3. Effet de la dose de sorbant

Le Tableau 9 résume les résultats de modélisation relatifs à l'influence de la dose de SML sur la cinétique de sorption de BM. La Figure 10 est un exemple de courbes de modélisation pour la dose particulière de 2 g/L.

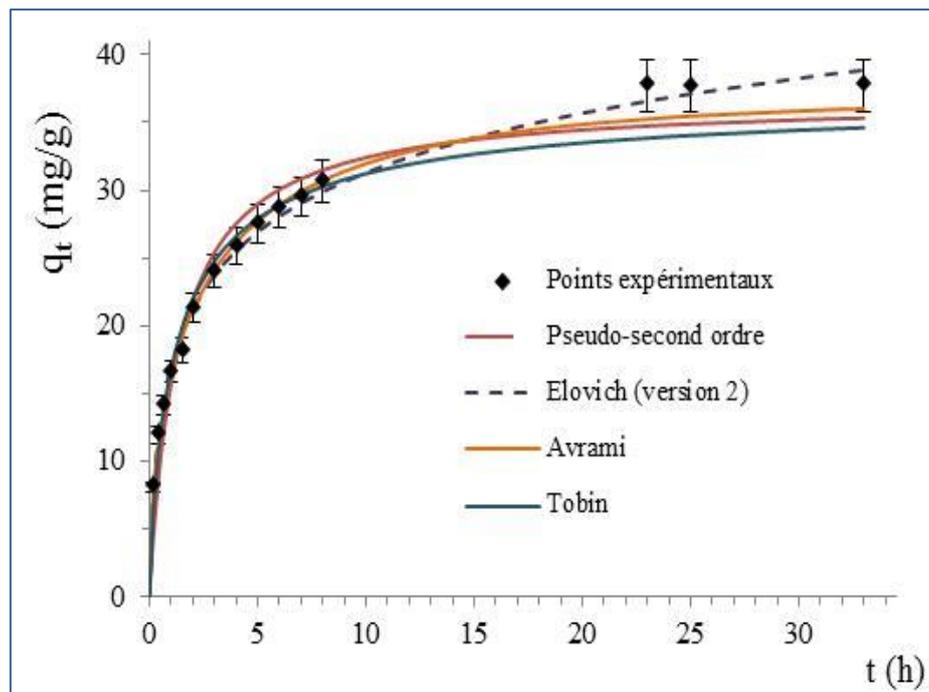


Figure 10 : Cinétique de sorption à 25°C de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L, pH = naturel) sur 2 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) ; quelques modèles cinétiques ajustés aux points expérimentaux.

Tableau 8 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet des variations de la vitesse d'agitation.

N agit	q <sub>e</sub> exp	t <sub>eq</sub> exp	Modèles à deux paramètres									Modèles à trois paramètres						
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
			RL	Solver libre	RNL	RL	Solver libre	RNL	RL et RNL (résultats identiques)	Solver libre	RNL	Solver libre	Contrôle du Solver	Solver libre	Contrôle du Solver			
200	(31,1 +/- 1,1)	61	q <sub>e</sub> cal	34,6	27,6	q <sub>e</sub> cal	34,0	31,2	α	57,911	α	39,244	q <sub>e</sub> cal	35,94	31,00	q <sub>e</sub> cal	45,99	31,00
			k <sub>f</sub>	0,262	0,382	k <sub>s</sub>	1,10E-02	1,68E-02	β	0,187	β	0,166	k <sub>A</sub>	0,156	0,269	k <sub>T</sub>	0,350	0,622
			R <sup>2</sup>	0,9983	0,8913	R <sup>2</sup>	0,9968	0,9570	R <sup>2</sup>	0,9782	R <sup>2</sup>	0,9916	R <sup>2</sup>	0,9935	0,9875	R <sup>2</sup>	0,9932	0,9689
			t <sub>eq</sub> cal		4	t <sub>eq</sub> cal		12	t <sub>seuil</sub>	1,8	t <sub>seuil</sub>	3,1	t <sub>eq</sub> cal	60	19	t <sub>eq</sub> cal	2400	19
			EMV		4,1	EMV		2,9	EMV	2,2	EMV	1,6	EMV	1,5	1,8	EMV	1,6	3,1
400	(37,2 +/- 0,6)	61	q <sub>e</sub> cal	62,9	34,7	q <sub>e</sub> cal	40,8	38,6	α	84,682	α	60,472	q <sub>e</sub> cal	41,8	37,7	q <sub>e</sub> cal	52,7	38,3
			k <sub>f</sub>	0,240	0,393	k <sub>s</sub>	9,67E-03	1,46E-02	β	0,155	β	0,142	k <sub>A</sub>	0,208	0,313	k <sub>T</sub>	0,420	0,662
			R <sup>2</sup>	0,9603	0,9226	R <sup>2</sup>	0,9983	0,9687	R <sup>2</sup>	0,9774	R <sup>2</sup>	0,9897	R <sup>2</sup>	0,9937	0,9901	R <sup>2</sup>	0,9927	0,9735
			t <sub>eq</sub> cal		4	t <sub>eq</sub> cal		15	t <sub>seuil</sub>	1,5	t <sub>seuil</sub>	2,3	t <sub>eq</sub> cal	48	19	t <sub>eq</sub> cal	1635	19
			EMV		7,4	EMV		6,2	EMV	4,5	EMV	3,3	EMV	2,7	3,2	EMV	2,5	5,0
500	(33,7 +/- 0,4)	61	q <sub>e</sub> cal	28,9	30,3	q <sub>e</sub> cal	36,3	34,3	α	60,353	α	40,631	q <sub>e</sub> cal	37,6	34,0	q <sub>e</sub> cal	46,7	33,7
			k <sub>f</sub>	0,205	0,379	k <sub>s</sub>	1,28E-02	1,49E-02	β	0,168	β	0,149	k <sub>A</sub>	0,187	0,282	k <sub>T</sub>	0,378	0,609
			R <sup>2</sup>	0,9996	0,9100	R <sup>2</sup>	0,9963	0,9674	R <sup>2</sup>	0,9811	R <sup>2</sup>	0,9933	R <sup>2</sup>	0,9952	0,9907	R <sup>2</sup>	0,9948	0,9742
			t <sub>eq</sub> cal		4	t <sub>eq</sub> cal		15	t <sub>seuil</sub>	2,0	t <sub>seuil</sub>	3,3	t <sub>eq</sub> cal	47	19	t <sub>eq</sub> cal	1250	19
			EMV		3,9	EMV		3,0	EMV	2,5	EMV	2,0	EMV	1,6	1,9	EMV	1,1	3,2
009	(31,8 +/- 1,4)	61	q <sub>e</sub> cal	31,8	26,7	q <sub>e</sub> cal	35,1	30,6	α	72,572	α	52,731	q <sub>e</sub> cal	39,6	31,4	q <sub>e</sub> cal	52,1	31,3
			k <sub>f</sub>	0,238	0,506	k <sub>s</sub>	1,03E-02	2,10E-02	β	0,193	β	0,176	k <sub>A</sub>	0,116	0,309	k <sub>T</sub>	0,334	0,724
			R <sup>2</sup>	0,9980	0,8636	R <sup>2</sup>	0,9982	0,9458	R <sup>2</sup>	0,9873	R <sup>2</sup>	0,9962	R <sup>2</sup>	0,9978	0,9874	R <sup>2</sup>	0,9979	0,9681
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		9	t <sub>seuil</sub>	1,4	t <sub>seuil</sub>	2,2	t <sub>eq</sub> cal	53	19	t <sub>eq</sub> cal	47000	19
			EMV			EMV		3,2	EMV	1,6	EMV	2,0	EMV	0,7	2,0	EMV	0,7	3,7

Tableau 9 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet des variations de la dose du sorbant.

$\Theta$			Modèles à deux paramètres									Modèles à trois paramètres						
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
			RL	RNL Solver libre		RL	RNL Solver libre		RL et RNL (résultats identiques)		RNL Solver libre		RNL Solver libre	Contrôle du Solver		RNL Solver libre	Contrôle du Solver	
0,5	$(30,1 \pm 0,2)$	19	$q_{e\text{ cal}}$	23,6	26,8	$q_{e\text{ cal}}$	32,4	30,7	$\alpha$	58,327	$\alpha$	40,790	$q_{e\text{ cal}}$	31,8	31,4	$q_{e\text{ cal}}$	37,5	30,7
			$k_f$	0,192	0,423	$k_s$	1,36E-02	1,77E-02	$\beta$	0,191	$\beta$	0,172	$k_A$	0,244	0,256	$k_T$	0,454	0,607
													$n_A$	0,562	0,571	$n_T$	0,665	0,867
			$R^2$	0,9994	0,9174	$R^2$	0,9966	0,9673	$R^2$	0,9642	$R^2$	0,9800	$R^2$	0,9854	0,9853	$R^2$	0,9847	0,9739
			$t_{eq\text{ cal}}$		4	$t_{eq\text{ cal}}$		14	$t_{seuil}$	1,8	$t_{seuil}$	2,9	$t_{eq\text{ cal}}$	21	19	$t_{eq\text{ cal}}$	161	19
			EMV		4,3	EMV		3,2	EMV	3,8	EMV	3,3	EMV	2,8	2,8	EMV	2,9	2,8
1	$(37,2 \pm 0,6)$	61	$q_{e\text{ cal}}$	62,9	34,7	$q_{e\text{ cal}}$	40,8	38,6	$\alpha$	84,682	$\alpha$	60,472	$q_{e\text{ cal}}$	41,8	37,7	$q_{e\text{ cal}}$	52,7	38,3
			$k_f$	0,240	0,393	$k_s$	9,67E-03	1,46E-02	$\beta$	0,155	$\beta$	0,142	$k_A$	0,208	0,313	$k_T$	0,420	0,662
													$n_A$	0,494	0,574	$n_T$	0,555	0,887
			$R^2$	0,9603	0,9226	$R^2$	0,9983	0,9687	$R^2$	0,9774	$R^2$	0,9897	$R^2$	0,9937	0,9901	$R^2$	0,9927	0,9735
			$t_{eq\text{ cal}}$		4	$t_{eq\text{ cal}}$		15	$t_{seuil}$	1,5	$t_{seuil}$	2,3	$t_{eq\text{ cal}}$	48	19	$t_{eq\text{ cal}}$	1635	19
			EMV		7,4	EMV		6,2	EMV	4,5	EMV	3,3	EMV	2,7	3,2	EMV	2,5	5,0
1,5	$(37,2 \pm 0,2)$	61	$q_{e\text{ cal}}$	39,1	34,1	$q_{e\text{ cal}}$	40,4	38,6	$\alpha$	61,997	$\alpha$	39,057	$q_{e\text{ cal}}$	42,2	37,0	$q_{e\text{ cal}}$	53,9	37,3
			$k_f$	0,270	0,335	$k_s$	1,05E-02	1,17E-02	$\beta$	0,151	$\beta$	0,130	$k_A$	0,169	0,265	$k_T$	0,339	0,563
													$n_A$	0,536	0,617	$n_T$	0,592	0,881
			$R^2$	0,9978	0,9184	$R^2$	0,9964	0,9680	$R^2$	0,9743	$R^2$	0,9926	$R^2$	0,9965	0,9909	$R^2$	0,9956	0,9720
			$t_{eq\text{ cal}}$		5	$t_{eq\text{ cal}}$		17	$t_{seuil}$	2,1	$t_{seuil}$	3,9	$t_{eq\text{ cal}}$	56	19	$t_{eq\text{ cal}}$	2000	19
			EMV		5,1	EMV		3,6	EMV	3,4	EMV	1,6	EMV	1,3	1,8	EMV	1,3	3,6

Θ			Modèles à deux paramètres										Modèles à trois paramètres					
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
			RL	RNL Solver libre		RL	RNL Solver libre		RL et RNL (résultats identiques)		RNL Solver libre		Solver libre	Contrôle du Solver		Solver libre	Contrôle du Solver	
2	(38,0 +/- 0,2)	19	q <sub>e cal</sub>	22,8	32,3	q <sub>e cal</sub>	40,5	36,8	α	107,670	α	86,212	q <sub>e cal</sub>	40,7	36,8	q <sub>e cal</sub>	48,5	37,1
			k <sub>f</sub>	0,134	0,586	k <sub>s</sub>	1,25E-02	2,03E-02	β	0,166	β	0,157	k <sub>A</sub>	0,252	0,375	k <sub>T</sub>	0,522	0,829
			R <sup>2</sup>	0,9988	0,8905	R <sup>2</sup>	0,9990	0,9633	R <sup>2</sup>	0,9926	R <sup>2</sup>	0,9966	R <sup>2</sup>	0,9992	0,9934	R <sup>2</sup>	0,9989	0,9787
			t <sub>eq cal</sub>		2	t <sub>eq cal</sub>		9	t <sub>seuil</sub>	1,1	t <sub>seuil</sub>	1,5	t <sub>eq cal</sub>	74	19	t <sub>eq cal</sub>	4110	19
			EMV		6	EMV		4,0	EMV	1,6	EMV	1,3	EMV	0,8	2,4	EMV	1,0	3,8
			n <sub>A</sub>			n <sub>T</sub>			n <sub>A</sub>	0,477	0,537	n <sub>T</sub>	0,563	0,808				
2,5	(31,2 +/- 0,2)	19	q <sub>e cal</sub>	30,1	26,9	q <sub>e cal</sub>	32,8	30,5	α	107,748	α	91,562	q <sub>e cal</sub>	32,5	30,8	q <sub>e cal</sub>	37,1	30,9
			k <sub>f</sub>	0,307	0,747	k <sub>s</sub>	2,09E-02	3,15E-02	β	0,197	β	0,189	k <sub>A</sub>	0,381	0,467	k <sub>T</sub>	0,686	0,994
			R <sup>2</sup>	0,9975	0,9189	R <sup>2</sup>	0,9989	0,9781	R <sup>2</sup>	0,9937	R <sup>2</sup>	0,9949	R <sup>2</sup>	0,9989	0,9971	R <sup>2</sup>	0,9993	0,9876
			t <sub>eq cal</sub>		2	t <sub>eq cal</sub>		10	t <sub>seuil</sub>	0,9	t <sub>seuil</sub>	1,2	t <sub>eq cal</sub>	38	19	t <sub>eq cal</sub>	1360	19
			EMV		4,2	EMV		2,5	EMV	1,1	EMV	1,3	EMV	0,7	1,1	EMV	0,5	2,3
			n <sub>A</sub>			n <sub>T</sub>			n <sub>A</sub>	0,504	0,541	n <sub>T</sub>	0,629	0,843				
3	(28,5 +/- 0,2)	12	q <sub>e cal</sub>	37,3	25,2	q <sub>e cal</sub>	29,8	28,1	α	153,532	α	141,124	q <sub>e cal</sub>	29,0	27,6	q <sub>e cal</sub>	32,0	27,8
			k <sub>f</sub>	0,420	0,943	k <sub>s</sub>	2,88E-02	4,55E-02	β	0,225	β	0,222	k <sub>A</sub>	0,574	0,696	k <sub>T</sub>	0,949	1,359
			R <sup>2</sup>	0,9963	0,9319	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9849	R <sup>2</sup>	0,9816	R <sup>2</sup>	0,9873	R <sup>2</sup>	0,9997	0,9970	R <sup>2</sup>	0,9996	0,9883
			t <sub>eq cal</sub>		2	t <sub>eq cal</sub>		9	t <sub>seuil</sub>	0,6	t <sub>seuil</sub>	0,6	t <sub>eq cal</sub>	32	12	t <sub>eq cal</sub>	760	12
			EMV		3,6	EMV		2,3	EMV	1,8	EMV	1,9	EMV	0,3	1,2	EMV	0,3	1,9
			n <sub>A</sub>			n <sub>T</sub>			n <sub>A</sub>	0,513	0,555	n <sub>T</sub>	0,679	0,895				
4	(24,3 +/- 0,2)	12	q <sub>e cal</sub>	19,1	21,8	q <sub>e cal</sub>	25,3	24,1	α	140,177	α	130,587	q <sub>e cal</sub>	24,5	24,0	q <sub>e cal</sub>	26,7	24,0
			k <sub>f</sub>	0,322	0,943	k <sub>s</sub>	3,80E-02	5,41E-02	β	0,266	β	0,262	k <sub>A</sub>	0,633	0,685	k <sub>T</sub>	1,027	1,365
			R <sup>2</sup>	0,9981	0,9387	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9852	R <sup>2</sup>	0,9667	R <sup>2</sup>	0,9784	R <sup>2</sup>	0,9970	0,9965	R <sup>2</sup>	0,9963	0,9884
			t <sub>eq cal</sub>		2	t <sub>eq cal</sub>		9	t <sub>seuil</sub>	0,5	t <sub>seuil</sub>	0,6	t <sub>eq cal</sub>	15	12	t <sub>eq cal</sub>	85	12
			EMV		3,1	EMV		2,0	EMV	1,8	EMV	1,8	EMV	1,1	1,0	EMV	1,1	1,5
			n <sub>A</sub>			n <sub>T</sub>			n <sub>A</sub>	0,535	0,554	n <sub>T</sub>	0,719	0,899				

La Figure 10 montre que la courbe de modélisation selon le pseudo-second ordre est éloignée des points expérimentaux et tend vers un équilibre précoce. Les courbes de Tobin, Avrami et Elovich sont pratiquement confondues aux premières heures, mais tandis que la courbe d'Elovich reste toujours le plus près des points expérimentaux, les courbes d'Avrami et de Tobin s'éloignent des points expérimentaux relatifs à l'équilibre de sorption-désorption.

Comme pour les effets des deux facteurs précédents, l'examen général du Tableau 9, conduit à exclure les modèles de Lagergren et d'Elovich (version 1). Cependant, ce tableau montre aussi l'incapacité du modèle de pseudo-second ordre, à prédire un temps d'équilibre en adéquation avec l'expérience. Le modèle de Tobin s'avère tout à fait satisfaisant en Solver guidé, pour des doses élevées. Le classement par ordre décroissant de pertinence, est :

Elovich (version 2) ~ Avrami  $\geq$  Tobin.

#### **3.4.4.4. Effet de la taille des particules de SML**

Les résultats de modélisation reportés dans le Tableau 10 – relatifs à l'influence de la granulométrie – confirment l'incapacité des modèles de Lagergren et d'Elovich (version 1), à décrire les données expérimentales. Le modèle de pseudo-second ordre ne permet pas de prédire convenablement le temps d'équilibre. Le classement par ordre décroissant de pertinence, reste commun à l'effet de la dose :

Elovich (version 2) ~ Avrami  $\geq$  Tobin.

#### **3.4.4.5. Effets de la force ionique**

Le Tableau 11 (résultats de modélisation relatifs à l'effet de l'électrolyte) montre que le modèle de Tobin ne peut pas vérifier les données d'équilibre, pour la majorité des concentrations de NaCl testées. Deux modèles répondent à l'ensemble des critères adoptés et leur classement par ordre décroissant de pertinence est :

Elovich (version 2)  $\geq$  Avrami.

#### **3.4.4.6. Effet du pH initial et de la température**

Les résultats de modélisation relatifs à l'influence de ces deux effets sont respectivement reportés dans les Tableaux 12 et 13 : les modèles de Lagergren et d'Elovich (version 1) sont encore exclus. Le modèle de pseudo-second ordre est une fois de plus, dans l'incapacité de prédire convenablement le temps d'équilibre. Les classements par ordre décroissant de pertinence, sont :

- Elovich (version 2) ~ Avrami  $\geq$  Tobin ; pour l'effet du pH initial.
- Elovich (version 2)  $\geq$  Avrami ; pour l'effet de la température.

Tableau 10 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 1 g de SML ; cinétique, sous l'effet des variations de la granulométrie du sorbant.

			Modèles à deux paramètres								Modèles à trois paramètres							
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
dp	Q <sub>e</sub> exp	t <sub>eq</sub> exp	RL	RNL	RL	RNL	RL et RNL (résultats identiques)	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL		
			Solver libre	Solver libre	Solver libre	Solver libre											Solver libre	Contrôle du Solver
3,15 >	(22,0 +/- 0,7)	61	Q <sub>e cal</sub>	29,6	21,0	Q <sub>e cal</sub>	38,4	23,1	α	33,083	α	18,648	Q <sub>e cal</sub>	39,0	22,0	Q <sub>e cal</sub>	62,8	22,3
			k <sub>f</sub>	0,245	0,236	k <sub>s</sub>	1,44E-02	1,46E-02	β	0,268	β	0,222	k <sub>A</sub>	0,023	0,206	k <sub>T</sub>	0,138	0,477
			R <sup>2</sup>	0,9982	0,8826	R <sup>2</sup>	0,9966	0,9355	R <sup>2</sup>	0,9484	R <sup>2</sup>	0,9815	R <sup>2</sup>	0,9943	0,9758	R <sup>2</sup>	0,9942	0,9475
			t <sub>eq cal</sub>		6	t <sub>eq cal</sub>		16	t <sub>seuil</sub>	2,3	ts	4,8	t <sub>eq cal</sub>	994	19	t <sub>eq cal</sub>	Infini	19
			EMV		3,6	EMV		3,1	EMV	2,8	EMV	1,9	EMV	1,2	1,6	EMV	1,2	2,6
			Q <sub>e cal</sub>	30,8	21,7	Q <sub>e cal</sub>	28,5	24,6	α	64,303	α	44,631	Q <sub>e cal</sub>	44,3	25,6	Q <sub>e cal</sub>	68,9	25,7
(3,15 - 2,5)	(25,7 +/- 0,1)	61	k <sub>f</sub>	0,273	0,472	k <sub>s</sub>	1,21E-02	2,59E-02	β	0,246	β	0,222	k <sub>A</sub>	0,028	0,283	k <sub>T</sub>	0,183	0,716
			R <sup>2</sup>	0,9969	0,8256	R <sup>2</sup>	0,9950	0,9163	R <sup>2</sup>	0,9639	R <sup>2</sup>	0,9842	R <sup>2</sup>	0,9952	0,9785	R <sup>2</sup>	0,9952	0,9534
			t <sub>eq cal</sub>		3	t <sub>eq cal</sub>		7	t <sub>seuil</sub>	1,3	t <sub>seuil</sub>	2,0	t <sub>eq cal</sub>	1393	19	t <sub>eq cal</sub>	Infini	19
			EMV		4,7	EMV		3,6	EMV	2,0	EMV	1,5	EMV	1,0	2,0	EMV	1,0	3,2
			Q <sub>e cal</sub>	39,6	25,4	Q <sub>e cal</sub>	30,2	28,4	α	41,854	α	23,384	Q <sub>e cal</sub>	43,9	27,1	Q <sub>e cal</sub>	67,3	27,3
			k <sub>f</sub>	0,277	0,271	k <sub>s</sub>	9,84E-03	1,32E-02	β	0,212	β	0,173	k <sub>A</sub>	0,039	0,221	k <sub>T</sub>	0,165	0,508
(2,5 - 2,0)	(27,5 +/- 0,1)	61	R <sup>2</sup>	0,9942	0,8866	R <sup>2</sup>	0,9836	0,9435	R <sup>2</sup>	0,9545	R <sup>2</sup>	0,9867	R <sup>2</sup>	0,9976	0,9808	R <sup>2</sup>	0,9975	0,9544
			t <sub>eq cal</sub>		5	t <sub>eq cal</sub>		15	t <sub>seuil</sub>	2,3	t <sub>seuil</sub>	4,9	t <sub>eq cal</sub>	576	19	t <sub>eq cal</sub>	Infini	19
			EMV		5,0	EMV		3,9	EMV	2,8	EMV	2,0	EMV	1,0	2,2	EMV	1,0	3,5
			Q <sub>e cal</sub>	39,6	25,4	Q <sub>e cal</sub>	30,2	28,4	α	41,854	α	23,384	Q <sub>e cal</sub>	43,9	27,1	Q <sub>e cal</sub>	67,3	27,3
			k <sub>f</sub>	0,277	0,271	k <sub>s</sub>	9,84E-03	1,32E-02	β	0,212	β	0,173	k <sub>A</sub>	0,039	0,221	k <sub>T</sub>	0,165	0,508
			n <sub>A</sub>		0,436	n <sub>T</sub>		0,448	n <sub>T</sub>		0,448	0,829						

			Modèles à deux paramètres								Modèles à trois paramètres								
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin			
dp	Q <sub>e</sub> exp	t <sub>eq</sub> exp	RL	RNL	RL	RNL	RL et RNL (résultats identiques)	RL	RNL	Solveur libre	Solveur libre	Solveur libre	RNL		Solveur libre	RNL			
				Solveur libre									Solveur libre	Solveur libre		Contrôle du Solver	Solveur libre	Contrôle du Solver	
(2,0 - 1,60)	(33,8 +/- 0,7)	19	Q <sub>e cal</sub>	30,7	27,0	Q <sub>e cal</sub>	37,3	31,1	α	103,638	α	77,330	Q <sub>e cal</sub>	69,0	33,2	Q <sub>e cal</sub>	108,6	33,3	
			k <sub>f</sub>	0,210	0,668	k <sub>s</sub>	9,28E-03	2,59E-02	β	0,196	β	0,182	k <sub>A</sub>	0,011	0,318	k <sub>T</sub>	0,157	0,814	
														n <sub>A</sub>	0,318	0,474	n <sub>T</sub>	0,326	0,695
			R <sup>2</sup>	0,9964	0,8094	R <sup>2</sup>	0,9943	0,9098	R <sup>2</sup>	0,9725	R <sup>2</sup>	0,9882	R <sup>2</sup>	0,9986	0,9787	R <sup>2</sup>	0,9986	0,9551	
			t <sub>eq cal</sub>		2	t <sub>eq cal</sub>		5	t <sub>seuil</sub>	1,0	t <sub>seuil</sub>	1,4	t <sub>eq cal</sub>	9880	19	t <sub>eq cal</sub>	Infini	19	
			EMV		7,0	EMV		5,1	EMV	2,6	EMV	2,2	EMV	0,6	2,9	EMV	0,6	4,3	
(1,60 - 1,25)	(35,9 +/- 0,4)	19	Q <sub>e cal</sub>	24,9	29,1	Q <sub>e cal</sub>	38,3	32,8	α	190,485	α	163,411	Q <sub>e cal</sub>	48,4	35,4	Q <sub>e cal</sub>	66,0	35,6	
			k <sub>f</sub>	0,196	0,969	k <sub>s</sub>	1,50E-02	3,78E-02	β	0,196	β	0,190	k <sub>A</sub>	0,097	0,455	k <sub>T</sub>	0,374	1,076	
														n <sub>A</sub>	0,330	0,438	n <sub>T</sub>	0,357	0,669
			R <sup>2</sup>	0,9991	0,8223	R <sup>2</sup>	0,9989	0,9205	R <sup>2</sup>	0,9891	R <sup>2</sup>	0,9953	R <sup>2</sup>	0,9983	0,9862	R <sup>2</sup>	0,9983	0,9676	
			t <sub>eq cal</sub>			t <sub>eq cal</sub>		4	t <sub>seuil</sub>	0,5	t <sub>seuil</sub>	0,6	t <sub>eq cal</sub>	678	19	t <sub>eq cal</sub>	infini	19	
			EMV			EMV		5,2	EMV	1,5	EMV	1,2	EMV	0,8	2,6	EMV	0,8	3,9	
(1,25 - 0,630)	(36,0 +/- 0,1)	19	Q <sub>e cal</sub>	29,6	29,7	Q <sub>e cal</sub>	38,4	33,3	α	203,997	α	174,677	Q <sub>e cal</sub>	46,8	36,0	Q <sub>e cal</sub>	63,5	36,2	
			k <sub>f</sub>	0,245	0,960	k <sub>s</sub>	1,44E-02	3,78E-02	β	0,194	β	0,188	k <sub>A</sub>	0,129	0,461	k <sub>T</sub>	0,409	1,094	
														n <sub>A</sub>	0,340	0,448	n <sub>T</sub>	0,367	0,670
			R <sup>2</sup>	0,9982	0,8272	R <sup>2</sup>	0,9966	0,9222	R <sup>2</sup>	0,9845	R <sup>2</sup>	0,9930	R <sup>2</sup>	0,9968	0,9869	R <sup>2</sup>	0,9965	0,9683	
			t <sub>eq cal</sub>			t <sub>eq cal</sub>		4	t <sub>seuil</sub>	0,5	t <sub>seuil</sub>	0,6	t <sub>eq cal</sub>	335	19	t <sub>eq cal</sub>	infini	19	
			EMV			EMV		6,1	EMV	2,1	EMV	1,9	EMV	1,5	2,1	EMV	1,6	3,4	

Tableau 11 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm) ; cinétique, sous l'effet des variations de la force ionique de la solution.

$C_{NaCl}$	$q_{e\ exp}$	$t_{eq\ exp}$	Modèles à deux paramètres								Modèles à trois paramètres							
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
			RL	Solver libre	RNL	RL	Solver libre	RNL	RL et RNL (résultats identiques)	Solver libre	RNL	Solver libre	Contrôle du Solver	Solver libre	Contrôle du Solver	RNL		
0, 2, 5	(3, 4, 3 +/- 2, 5)	19	$q_{e\ cal}$	31,9	29,7	$q_{e\ cal}$	38,0	33,9	$\alpha$	69,508	$\alpha$	49,524	$q_{e\ cal}$	40,4	34,3	$q_{e\ cal}$	51,5	37,0
			$k_f$	0,177	0,459	$k_s$	9,51E-03	1,76E-02	$\beta$	0,170	$\beta$	0,153	$k_A$	0,157	0,289	$k_T$	0,365	0,590
			$R^2$	0,9633	0,8858	$R^2$	0,9969	0,9549	$R^2$	0,9842	$R^2$	0,9926	$R^2$	0,9926	0,9866	$R^2$	0,9928	0,9805
			$t_{eq\ cal}$		3	$t_{eq\ cal}$		10	$t_{seuil}$	1,7	$t_{seuil}$	2,6	$t_{eq\ cal}$	65	19	$t_{eq\ cal}$	2840	47
			EMV			EMV		4,2	EMV	1,6	EMV	1,7	EMV	1,5	1,9	EMV	1,4	2,4
			$n_A$										$n_A$	0,476	0,555	$n_T$	0,532	0,743
0, 5	(31, 8 +/- 0, 8)	19	$q_{e\ cal}$	25,78	26,98	$q_{e\ cal}$	35,47	30,69	$\alpha$	73,262	$\alpha$	51,758	$q_{e\ cal}$	45,56	31,52	$q_{e\ cal}$	64,75	35,80
			$k_f$	0,171	0,476	$k_s$	9,68E-03	2,07E-02	$\beta$	0,193	$\beta$	0,174	$k_A$	0,065	0,289	$k_T$	0,253	0,570
			$R^2$	0,9843	0,8476	$R^2$	0,9974	0,9331	$R^2$	0,9781	$R^2$	0,9915	$R^2$	0,9969	0,9834	$R^2$	0,9969	0,9806
			$t_{eq\ cal}$		3	$t_{eq\ cal}$		8	$t_{seuil}$	1,4	$t_{seuil}$	2,2	$t_{eq\ cal}$	408	19	$t_{eq\ cal}$	Infini	91
			EMV			EMV		3,60	EMV	1,70	EMV	1,16	EMV	0,84	2,41	EMV	0,81	2,42
			$n_A$										$n_A$	0,398	0,522	$n_T$	0,421	0,659
1	(48, 3 +/- 2, 4)	19	$q_{e\ cal}$	39,7	42,8	$q_{e\ cal}$	52,2	48,9	$\alpha$	103,757	$\alpha$	75,906	$q_{e\ cal}$	51,1	48,0	$q_{e\ cal}$	60,4	48,2
			$k_f$	0,214	0,487	$k_s$	9,14E-03	1,28E-02	$\beta$	0,118	$\beta$	0,108	$k_A$	0,273	0,341	$k_T$	0,495	0,713
			$R^2$	0,9840	0,9276	$R^2$	0,9991	0,9788	$R^2$	0,9869	$R^2$	0,9938	$R^2$	0,9979	0,9957	$R^2$	0,9969	0,9830
			$t_{eq\ cal}$			$t_{eq\ cal}$		15	$t_{seuil}$	1,6	$t_{seuil}$	2,4	$t_{eq\ cal}$	35	19	$t_{eq\ cal}$	620	19
			EMV			EMV		4,4	EMV	2,9	EMV	2,2	EMV	1,2	1,9	EMV	1,4	4,0
			$n_A$										$n_A$	0,552	0,596	$n_T$	0,655	0,889
2	(56, 3 +/- 0, 5)	19	$q_{e\ cal}$	44,7	48,6	$q_{e\ cal}$	59,4	55,4	$\alpha$	127,449	$\alpha$	89,004	$q_{e\ cal}$	70,3	55,3	$q_{e\ cal}$	94,7	60,0
			$k_f$	0,181	0,463	$k_s$	8,62E-03	1,11E-02	$\beta$	0,107	$\beta$	0,096	$k_A$	0,122	0,310	$k_T$	0,322	0,624
			$R^2$	0,9795	0,8737	$R^2$	0,9912	0,9466	$R^2$	0,9786	$R^2$	0,9924	$R^2$	0,9966	0,9810	$R^2$	0,9963	0,9777
			$t_{eq\ cal}$			$t_{eq\ cal}$		9	$t_{seuil}$	1,5	$t_{seuil}$	2,3	$t_{eq\ cal}$	138	19	$t_{eq\ cal}$	Infini	44
			EMV			EMV		7,4	EMV	3,5	EMV	2,9	EMV	2,0	4,5	EMV	2,0	4,6
			$n_A$										$n_A$	0,440	0,484	$n_T$	0,476	0,728

Tableau 12: Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet des variations du pH initial.

			Modèles à deux paramètres						Modèles à trois paramètres									
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
pH	$\Phi_{exp}$	$t_{eq exp}$	RL	RNL	RL	RNL		RL et RNL (résultats identiques)	RNL	Solveur libre	RNL		Solveur libre	RNL		Solveur libre	RNL	
				Solveur libre		Solveur libre	Contrôle du Solveur				Solveur libre	Contrôle du Solveur		Solveur libre	Contrôle du Solveur			
3	(24,9 +/- 1,2)	12	$Q_{e cal}$	29,5	21,7	$Q_{e cal}$	26,4	24,6	$\alpha$	78,582	$\alpha$	65,595	$Q_{e cal}$	26,2	24,4	$Q_{e cal}$	30,4	24,4
			$k_f$	0,350	0,665	$k_s$	2,21E-02	3,55E-02	$\beta$	0,243	$\beta$	0,233	$k_A$	0,347	0,463	$k_T$	0,629	0,960
			$R^2$	0,9984	0,9044	$R^2$	0,9993	0,9686	$R^2$	0,9846	$R^2$	0,9889	$R^2$	0,9937	0,9901	$R^2$	0,9930	0,9765
			$t_{eq cal}$		2	$t_{eq cal}$		9	$t_{seuil}$	1,0	$t_{seuil}$	1,3	$t_{eq cal}$	24	12	$t_{eq cal}$	59	12
			EMV		3,6	EMV		2,3	EMV	1,7	EMV	1,5	EMV	1,1	1,2	EMV	1,3	1,9
4	(26,2 +/- 0,2)	17	$Q_{e cal}$	19,1	22,7	$Q_{e cal}$	28,0	25,8	$\alpha$	69,312	$\alpha$	55,849	$Q_{e cal}$	27,6	26,1	$Q_{e cal}$	32,0	26,0
			$k_f$	0,220	0,619	$k_s$	1,99E-02	3,03E-02	$\beta$	0,225	$\beta$	0,213	$k_A$	0,312	0,383	$k_T$	0,579	0,847
			$R^2$	0,9939	0,9144	$R^2$	0,9987	0,9743	$R^2$	0,9910	$R^2$	0,9930	$R^2$	0,9951	0,9934	$R^2$	0,9955	0,9824
			$t_{eq cal}$		2	$t_{eq cal}$		11	$t_{seuil}$	1,3	$t_{seuil}$	1,7	$t_{eq cal}$	28	17	$t_{eq cal}$	383	17
			EMV		3,6	EMV		1,9	EMV	0,9	EMV	1,1	EMV	1,2	1,1	EMV	1,1	2,1
naturel	(37,2 +/- 0,6)	19	$Q_{e cal}$	62,9	34,7	$Q_{e cal}$	40,8	38,6	$\alpha$	84,682	$\alpha$	60,472	$Q_{e cal}$	41,8	37,7	$Q_{e cal}$	52,7	38,3
			$k_f$	0,240	0,393	$k_s$	9,67E-03	1,46E-02	$\beta$	0,155	$\beta$	0,142	$k_A$	0,208	0,313	$k_T$	0,420	0,662
			$R^2$	0,9603	0,9226	$R^2$	0,9983	0,9687	$R^2$	0,9774	$R^2$	0,9897	$R^2$	0,9937	0,9901	$R^2$	0,9927	0,9735
			$t_{eq cal}$		4	$t_{eq cal}$		15	$t_{seuil}$	1,5	$t_{seuil}$	2,3	$t_{eq cal}$	48	19	$t_{eq cal}$	1635	19
			EMV		7,4	EMV		6,2	EMV	4,5	EMV	3,3	EMV	2,7	3,2	EMV	2,5	5,0
5	(41,1 +/- 0,7)	19	$Q_{e cal}$	43,5	37,9	$Q_{e cal}$	46,2	41,6	$\alpha$	80,602	$\alpha$	48,765	$Q_{e cal}$	566,0	41,4	$Q_{e cal}$	1100,2	41,9
			$k_f$	0,233	0,292	$k_s$	6,67E-03	1,07E-02	$\beta$	0,149	$\beta$	0,128	$k_A$	0,000	0,226	$k_T$	0,015	0,578
			$R^2$	0,9957	0,8351	$R^2$	0,9936	0,9124	$R^2$	0,9457	$R^2$	0,9771	$R^2$	0,9978	0,9716	$R^2$	0,9978	0,9424
			$t_{eq cal}$			$t_{eq cal}$		10	$t_{seuil}$	1,7	$t_{seuil}$	3,2	$t_{eq cal}$	Infini	19	$t_{eq cal}$	Infini	19
			EMV			EMV		6,9	EMV	5,1	EMV	4,2	EMV	1,0	3,3	EMV	1,0	4,9

			Modèles à deux paramètres								Modèles à trois paramètres								
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin			
pH	Q <sub>e</sub> exp	t <sub>eq</sub> exp		RL	RNL		RL	RNL			RL et RNL (résultats identiques)		RNL		RNL			RNL	
					Solver libre		Solver libre	Contrôle du Solver	Solver libre		Contrôle du Solver		Solver libre		Contrôle du Solver	Solver libre		Contrôle du Solver	
6	(44,3 +/- 0,3)	19	Q <sub>e</sub> cal	83,4	42,7	Q <sub>e</sub> cal	50,7	44,8		α	54,779	α	24,615	Q <sub>e</sub> cal	136,3	44,5	Q <sub>e</sub> cal	1100,2	44,8
			k <sub>f</sub>	0,349	0,203	k <sub>s</sub>	4,83E-03	7,40E-03		β	0,131	β	0,096	k <sub>A</sub>	0,004	0,172	k <sub>T</sub>	0,013	0,391
			R <sup>2</sup>	0,9926	0,8958	R <sup>2</sup>	0,9953	0,9271		R <sup>2</sup>	0,9106	R <sup>2</sup>	0,9702	R <sup>2</sup>	0,9909	0,9685	R <sup>2</sup>	0,9906	0,9362
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		15		t <sub>seuil</sub>	2,8	t <sub>seuil</sub>	8,5	t <sub>eq</sub> cal	6356	19	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19
			EMV			EMV		5,6		EMV	6,6	EMV	4,5	EMV	2,4	3,8	EMV	2,6	6,0
7	(52,6 +/- 0,6)	19	Q <sub>e</sub> cal	53,0	51,7	Q <sub>e</sub> cal	61,3	59,7	56,39	α	58,539	α	24,753	Q <sub>e</sub> cal	Infini	53,3	Q <sub>e</sub> cal	1100,2	54,1
			k <sub>f</sub>	0,176	0,175	k <sub>s</sub>	3,79E-03	3,59E-03	4,40E-03	β	0,109	β	0,078	k <sub>A</sub>	0,000	0,152	k <sub>T</sub>	0,014	0,339
			R <sup>2</sup>	0,9970	0,8959	R <sup>2</sup>	0,9906	0,9280	0,9254	R <sup>2</sup>	0,9020	R <sup>2</sup>	0,9649	R <sup>2</sup>	0,9924	0,9612	R <sup>2</sup>	0,9922	0,9270
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		25	19	t <sub>seuil</sub>	3,1	t <sub>seuil</sub>	10,4	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19
			EMV			EMV		7,1	6,7	EMV	8,2	EMV	5,1	EMV	3,9	4,7	EMV	3,8	7,0
8	(51,2 +/- 0,1)	19	Q <sub>e</sub> cal	93,8	48,7	Q <sub>e</sub> cal	56,5	54,4		α	64,976	α	30,983	Q <sub>e</sub> cal	Infini	51,0	Q <sub>e</sub> cal	1100,2	51,2
			k <sub>f</sub>	0,347	0,200	k <sub>s</sub>	4,77E-03	4,99E-03		β	0,117	β	0,088	k <sub>A</sub>	0,000	0,166	k <sub>T</sub>	0,015	0,418
			R <sup>2</sup>	0,9905	0,8571	R <sup>2</sup>	0,9658	0,9087		R <sup>2</sup>	0,9091	R <sup>2</sup>	0,9619	R <sup>2</sup>	0,9900	0,9578	R <sup>2</sup>	0,9899	0,9239
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		17		t <sub>seuil</sub>	2,6	t <sub>seuil</sub>	7,3	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19
			EMV			EMV		6,3		EMV	6,5	EMV	3,8	EMV	3,9	5,4	EMV	3,8	8,0
9	(51,5 +/- 0,2)	19	Q <sub>e</sub> cal	70,7	48,5	Q <sub>e</sub> cal	57,9	53,7		α	72,513	α	38,017	Q <sub>e</sub> cal	136,8	51,3	Q <sub>e</sub> cal	1100,2	51,5
			k <sub>f</sub>	0,274	0,228	k <sub>s</sub>	4,24E-03	5,97E-03		β	0,116	β	0,092	k <sub>A</sub>	0,006	0,187	k <sub>T</sub>	0,016	0,462
			R <sup>2</sup>	0,9963	0,8651	R <sup>2</sup>	0,9770	0,9205		R <sup>2</sup>	0,9293	R <sup>2</sup>	0,9715	R <sup>2</sup>	0,9900	0,9674	R <sup>2</sup>	0,9895	0,9366
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		15		t <sub>seuil</sub>	2,4	t <sub>seuil</sub>	5,7	t <sub>eq</sub> cal	5110	19	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19
			EMV			EMV		6,8		EMV	5,6	EMV	4,0	EMV	4,3	4,7	EMV	4,7	7,3
10	(52,2 +/- 0,1)	61	Q <sub>e</sub> cal	47,4	50,2	Q <sub>e</sub> cal	59,2	56,0		α	72,375	α	38,485	Q <sub>e</sub> cal	196,7	53,1	Q <sub>e</sub> cal	1100,2	53,8
			k <sub>f</sub>	0,172	0,222	k <sub>s</sub>	4,61E-03	5,54E-03		β	0,110	β	0,088	k <sub>A</sub>	0,002	0,184	k <sub>T</sub>	0,016	0,444
			R <sup>2</sup>	0,9977	0,8777	R <sup>2</sup>	0,9833	0,9269		R <sup>2</sup>	0,9364	R <sup>2</sup>	0,9741	R <sup>2</sup>	0,9914	0,9691	R <sup>2</sup>	0,9913	0,9396
			t <sub>eq</sub> cal			t <sub>eq</sub> cal		16		t <sub>seuil</sub>	2,5	t <sub>seuil</sub>	5,9	t <sub>eq</sub> cal	26200	19	t <sub>eq</sub> cal	Infini	19
			EMV			EMV		6,5		EMV	5,9	EMV	3,9	EMV	3,8	4,1	EMV	4,0	6,4

Tableau 13 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ , pH naturel) sur 1 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2 \text{ mm}$ ) ; cinétique, sous l'effet des variations de la température.

T	$q_{e \text{ exp}}$	$t_{eq \text{ exp}}$	Modèles à deux paramètres								Modèles à trois paramètres							
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
			RL	RNL Solveur libre	RL	RNL Solveur libre	RL et RNL (résultats identiques)	RNL Solveur libre	RNL Solveur libre	RNL Solveur libre	Contrôle du Solveur	RNL Solveur libre	Contrôle du Solveur					
15	(32,3 +/- 0,3)	19	$q_{e \text{ cal}}$	24,2	29,1	$q_{e \text{ cal}}$	34,7	33,1	$\alpha$	52,418	$\alpha$	35,095	$q_{e \text{ cal}}$	34,6	32,1	$q_{e \text{ cal}}$	41,5	32,0
			$k_f$	0,168	0,362	$k_s$	1,26E-02	1,44E-02	$\beta$	0,173	$\beta$	0,152	$k_A$	0,209	0,273	$k_T$	0,396	0,573
			$R^2$	0,9993	0,9273	$R^2$	0,9956	0,9773	$R^2$	0,9832	$R^2$	0,9937	$R^2$	0,9954	0,9926	$R^2$	0,9954	0,9785
			$t_{eq \text{ cal}}$		4	$t_{eq \text{ cal}}$		19	$t_{seuil}$	2,2	$t_{seuil}$	3,7	$t_{eq \text{ cal}}$	35	19	$t_{eq \text{ cal}}$	550	19
			EMV		4,2	EMV		2,5	EMV	2,5	EMV	1,1	EMV	1,0	1,4	EMV	1,1	3,0
25	(37,2 +/- 0,6)	19	$q_{e \text{ cal}}$	62,9	34,7	$q_{e \text{ cal}}$	40,8	38,6	$\alpha$	84,682	$\alpha$	60,472	$q_{e \text{ cal}}$	41,8	37,7	$q_{e \text{ cal}}$	52,7	38,3
			$k_f$	0,240	0,393	$k_s$	9,67E-03	1,46E-02	$\beta$	0,155	$\beta$	0,142	$k_A$	0,208	0,313	$k_T$	0,420	0,662
			$R^2$	0,9603	0,9226	$R^2$	0,9983	0,9687	$R^2$	0,9774	$R^2$	0,9897	$R^2$	0,9937	0,9901	$R^2$	0,9927	0,9735
			$t_{eq \text{ cal}}$		4	$t_{eq \text{ cal}}$		15	$t_{seuil}$	1,5	$t_{seuil}$	2,3	$t_{eq \text{ cal}}$	48	19	$t_{eq \text{ cal}}$	1635	19
			EMV		7,4	EMV		6,2	EMV	4,5	EMV	3,3	EMV	2,7	3,2	EMV	2,5	5,0
35	(42,3 +/- 1,1)	19	$q_{e \text{ cal}}$	48,7	35,6	$q_{e \text{ cal}}$	47,4	40,6	$\alpha$	83,709	$\alpha$	55,056	$q_{e \text{ cal}}$	72,1	41,2	$q_{e \text{ cal}}$	108,3	41,4
			$k_f$	0,248	0,405	$k_s$	6,14E-03	1,32E-02	$\beta$	0,147	$\beta$	0,130	$k_A$	0,026	0,251	$k_T$	0,175	0,635
			$R^2$	0,9939	0,8356	$R^2$	0,9941	0,9251	$R^2$	0,9676	$R^2$	0,9879	$R^2$	0,9970	0,9776	$R^2$	0,9970	0,9536
			$t_{eq \text{ cal}}$			$t_{eq \text{ cal}}$		9	$t_{seuil}$	1,6	$t_{seuil}$	2,8	$t_{eq \text{ cal}}$	1361	19	$t_{eq \text{ cal}}$	Infini	19
			EMV			EMV		5,0	EMV	3,7	EMV	2,6	EMV	1,3	4,2	EMV	1,4	5,9
45	(43,1 +/- 1,1)	19	$q_{e \text{ cal}}$	40,2	37,0	$q_{e \text{ cal}}$	46,6	42,3	$\alpha$	110,424	$\alpha$	84,125	$q_{e \text{ cal}}$	48,1	42,7	$q_{e \text{ cal}}$	58,9	42,9
			$k_f$	0,248	0,572	$k_s$	1,04E-02	1,71E-02	$\beta$	0,139	$\beta$	0,129	$k_A$	0,224	0,356	$k_T$	0,467	0,794
			$R^2$	0,9974	0,8970	$R^2$	0,9979	0,9642	$R^2$	0,9920	$R^2$	0,9973	$R^2$	0,9983	0,9931	$R^2$	0,9983	0,9782
			$t_{eq \text{ cal}}$			$t_{eq \text{ cal}}$		10	$t_{seuil}$	1,3	$t_{seuil}$	1,8	$t_{eq \text{ cal}}$	68	19	$t_{eq \text{ cal}}$	4400	19
			EMV			EMV		4,0	EMV	1,8	EMV	1,3	EMV	1,0	2,2	EMV	1,0	4,0

### 3.5. Conclusion

Les constats ci-dessous, sont émis suite à l'application des modèles cinétiques, en RL et/ou RNL, pour décrire la cinétique de sorption de BM sur SML, sous l'influence de sept paramètres expérimentaux :

- En RL le remodelage souvent nécessaire des équations de modèles cinétiques, a eu pour effet d'exagérer les valeurs de  $R^2$  des corrélations avec les points expérimentaux : à l'équilibre, les quantités calculées sont en général supérieures aux quantités réellement fixées.
- RNL nous a permis l'appréciation d'un nouveau paramètre : le temps d'équilibre théorique. Cette méthode - basée sur des itérations successives lors de l'ajustement des valeurs de paramètres pour mieux approcher les points expérimentaux – permet d'obtenir d'une part la meilleure corrélation des tracés  $q_t = f(t)$ , expérimental et théorique et d'autre part la concordance entre paramètres d'équilibre expérimentaux et calculés.
- Seuls les résultats en RNL ont par la suite été considérés pour habiliter ou rejeter, chacun des modèles testés. L'habilitation d'un modèle se base d'abord sur le coefficient de détermination  $R^2$  le plus proche de 1 ; lorsque les valeurs de  $R^2$  semblent discutables, EMV (écart maximum entre valeurs calculées et expérimentales, de même que sa répétabilité), aide à apprécier  $R^2$ . Lorsque  $R^2$  est convenable, l'examen supplémentaire de concordance, entre valeurs d'équilibre expérimentales et calculées, permet d'habiliter définitivement un modèle cinétique dans la description mathématique des points expérimentaux de cinétique de sorption de BM sur SML.

Ainsi, deux modèles se sont avérés corrects pour l'ensemble des études de cinétique de sorption de BM sur SML ; études menées avec l'influence de sept facteurs différents. Ces deux modèles sont celui d'Elovich (version 2), et celui d'Avrami. Si le premier est un modèle plus simple avec deux paramètres seulement, il ne donne en revanche, aucune description d'un état final d'équilibre. Le second modèle avec trois paramètres offre néanmoins, l'avantage de prédire la quantité fixée à l'équilibre  $q_e$  ; et grâce à l'approche développée dans ce travail, ce modèle permet aussi d'apprécier le temps d'équilibre théorique. L'excellente adéquation du modèle d'Avrami, dans la description de tous les résultats avec l'ensemble des facteurs d'influence, sur la cinétique de sorption de BM sur SML, a été obtenue en RNL par d'autres auteurs : Da Silva et al. (2011), Vagheti et al. (2009), Vargas et al. (2011).

## **B) Modélisations des isothermes de sorption**

### **1. Introduction**

Les paramètres d'isotherme déduits des modélisations de résultats d'expériences de sorption menées en système batch, permettent d'optimiser les dimensions de pilotes à pleine échelle pour des applications réelles. Lorsque les procédés de sorption en système batch s'avèrent coûteux, une conversion en système continu peut s'imposer (Mohan et Pittman, 2006).

Comme pour les modèles cinétiques abordés au Paragraphe A, les modèles d'isothermes sont utilisés dans le présent travail, dans le but clairement énoncé de déterminer les expressions mathématiques les plus adéquates à rendre compte des résultats expérimentaux des équilibres de sorption de BM sur SML. Aucune conclusion mécanistique n'en sera déductible.

### **2. Généralités sur les modèles d'isotherme utilisés et régressions**

Les modèles d'isotherme testés dans le présent travail sont choisis parmi ceux susceptibles de rendre compte du type L des isothermes expérimentales. Trois modèles à deux paramètres ont fait l'objet de calculs en RL et en RNL, ce sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin . Trois autres modèles à trois paramètres, ont par ailleurs fait l'objet de calculs en RNL. Les mêmes outils informatiques utilisés dans les modélisations de cinétiques, ont été utilisés dans les modélisations d'isothermes. Dans les deux modes de régression envisagés, l'appréciation des résultats se fait également sur la base de :

- $R^2$  proche de 1 ; pour RL et RNL.
- La grandeur EMV (utilisée aussi pour les modélisations de cinétique) et sa répétabilité aide à apprécier  $R^2$ , en RNL.
- Lorsque  $R^2$  est jugé satisfaisant, le modèle est convenable à la condition supplémentaire que les valeurs, calculée et réelle, de capacités maximales de sorption présentent des intervalles de variations à intersection non vide. La limite de confiance de 95 % est adoptée dans les calculs de modélisation d'isotherme.

Les modèles d'isotherme utilisés sont présentés succinctement ci-dessous avec leurs équations respectives. Ces dernières sont des extrapolations aux systèmes liquide-solide, puisque chaque isotherme est initialement conçue pour un système gaz-solide.

#### **2.1. Modèle de Langmuir**

Ce modèle théorique a été développé par Langmuir (1916), pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface plane : les principales hypothèses du modèle sont

l'adsorption en monocouche et l'homogénéité des sites d'adsorption. Le modèle s'est ensuite trouvé l'application probablement la plus répandue, y compris pour des systèmes liquide-solide, pour lesquels l'équation du modèle est:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (21)$$

La force de ce modèle réside dans les faits suivants :

- À faible concentration, l'équation du modèle conduit à une relation linéaire entre  $q_e$  et  $C_e$ . La loi de Henry est ainsi vérifiée.
- À forte concentration, le modèle prédit  $q_{max}$  : la quantité maximale adsorbable sur la monocouche supposée.
- Sa maniabilité dans une utilisation en RL ; parmi 4 formes linéaires disponibles la plus couramment utilisée est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (22)$$

## 2.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique dû à Freundlich (1906), est la plus ancienne description d'isotherme ; il s'applique dans le cas de sorption non idéale sur des surfaces hétérogènes avec formation de multicouches, en rapport avec une décroissance - en exponentielle - d'énergie des sites de fixation. L'équation du modèle est :

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (23)$$

La forme linéaire du modèle de Freundlich est :

$$\ln q_e = n_F \ln C_e + \ln K_F \quad (24)$$

Le modèle de Freundlich est souvent critiqué, car il ne repose pas sur une base thermodynamique : ce modèle ne se réduit pas à la loi de Henry à faibles concentration (Ho et al., 2002).

## 2.3. Modèle de Temkin

Temkin (1941) a établi l'isotherme logarithmique qui porte son nom, en considérant que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Cette isotherme a été formulée à la base, sur les résultats expérimentaux des électro-chimistes Frumkin et Shlygin, et Temkin l'a aussi justifiée autrement, en s'appuyant sur la théorie des gaz d'électrons de surface (Avetistov et al., 2009). L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = \frac{RT}{b_{T_m}} \ln A_{T_m} C_e, \text{ ou plus simplement, } q_e = B_{T_m} \ln A_{T_m} C_e \quad (25)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$q_e = \frac{RT}{b_{T_m}} \ln C_e + \frac{RT}{b_{T_m}} \ln A_{T_m}, \quad \text{ou} \quad q_e = B_{T_m} \ln C_e + B_{T_m} \ln A_{T_m} \quad (26)$$

*Remarque* : Le passage de l'équation générale à l'équation linéaire dans le cas de ce modèle ne nécessite pas de remodelage : les mêmes résultats sont obtenus avec les deux types de régression.

#### 2.4. Modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich

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

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (27)$$

D'une part cette isotherme prédit une valeur  $q_{max}$ , au même titre que l'isotherme de Langmuir mais d'autre part, elle ne se réduit pas à l'équation de Henry (à faibles concentrations), au même titre que l'isotherme de Freundlich : ce caractère hybride lui vaut sa seconde désignation par "Langmuir-Freundlich".

#### 2.5. Modèle de Redlich-Peterson

Redlich et Peterson (1959) ont proposé une isotherme à trois paramètres ; dont l'équation est :

$$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{n_{RP}}} \quad (28)$$

Cette isotherme présente l'avantage d'une part, de vérifier la loi de Henry à faibles concentrations, et d'autre part de retrouver l'équation de Freundlich à concentrations élevées ; de plus lorsque son troisième paramètre,  $n_{RP}$  est de 1, elle se réduit à l'isotherme de Langmuir.

#### 2.6. Modèle de Toth

Toth (1981) a proposé ce modèle qui porte son nom en 1962, puis a proposé en 1981 un second modèle dont l'équation peut englober toutes les isothermes connues, il désigne son dernier modèle par "General Isotherm Equation (GIE)" (Toth, 1981). Ce modèle est une adaptation du modèle de Langmuir : l'introduction d'un paramètre supplémentaire  $n_{Th}$  rend compte de l'hétérogénéité de l'adsorbant (Whittaker, 2015). Le modèle prédit la capacité maximale, son équation est :

$$q_e = \frac{q_{max} C_e}{(B_{Th} + C_e^{n_{Th}})^{1/n_{Th}}} \quad (29)$$

## **2.7. Proposition d'une équation pour l'isotherme avec branche finale décroissante**

La présence de branche finale décroissante sur l'isotherme de sorption de BM sur SML, à 25 °C et sans ajustement du pH, a été discutée au Paragraphe 5 du Chapitre III. Il convient de remarquer qu'à l'exception du modèle de Redlich-Peterson, les équations mathématiques des modèles d'isotherme cités ci-dessus, ne peuvent pas aboutir à l'observation d'un maximum de croissance (de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ ) qui soit suivi de diminution. Ainsi, seul le modèle de Redlich-Peterson est applicable à la modélisation de l'isotherme dans tout le domaine expérimental des concentrations. Hélas, l'ajustement à l'aide de ce modèle, comme nous le verrons plus loin, a été médiocre ; cela nous a motivés pour essayer des modifications assez intuitives et tout à fait arbitraires, sur les cinq ou plutôt quatre modèles restants : le modèle de Freundlich n'a pas été concerné, puisqu'il n'envisage même pas un palier. Les possibilités de telles manipulations se sont réduites de fait, assez rapidement et n'ont plus concerné que le seul modèle de Toth. Dans la suite du texte notre proposition est désignée par : "Équation proposée" ; son expression est la suivante :

$$q_e = \frac{A_p C_e^{1/n_p}}{(B_p + C_e^{n_p})^{1/n_p}} \quad (30)$$

Cette proposition, a été également appliquée à la modélisation de l'isotherme limitée à la fin du plateau.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Isotherme à 25 °C et à pH naturel**

La Figure 11 reporte l'isotherme de sorption de BM sur SML, obtenue à 25 °C et sans ajustement du pH. Diverses courbes de modélisation sont également représentées sur le diagramme de la Figure 11, leurs tracés basés sur des considérations spécifiques, seront détaillés dans les prochains sous-paragraphe.

#### **3.1.1. Isotherme à 25 °C et à pH naturel, limitée à la fin du plateau**

Lorsque la branche finale décroissante est écartée, l'isotherme expérimentale est de type L2 (L pour Langmuir, et 2 pour sous-groupe 2), selon la classification des isothermes d'adsorption liquide-solide, de Giles et al. (1960). Par suite, l'ensemble des modèles sus-cités peuvent être appliqués. Les résultats de modélisation ainsi obtenus, sont résumés sur le Tableau 14. Sans surprise, ce tableau permet de constater que les résultats RL et RNL sont confondus pour le modèle logarithmique de Temkin (sans remodelage d'équation) ; à l'inverse les résultats RL et RNL sont différenciés dans les cas des modèles de Langmuir et Freundlich et les valeurs de coefficients de détermination sont exagérés en RL.

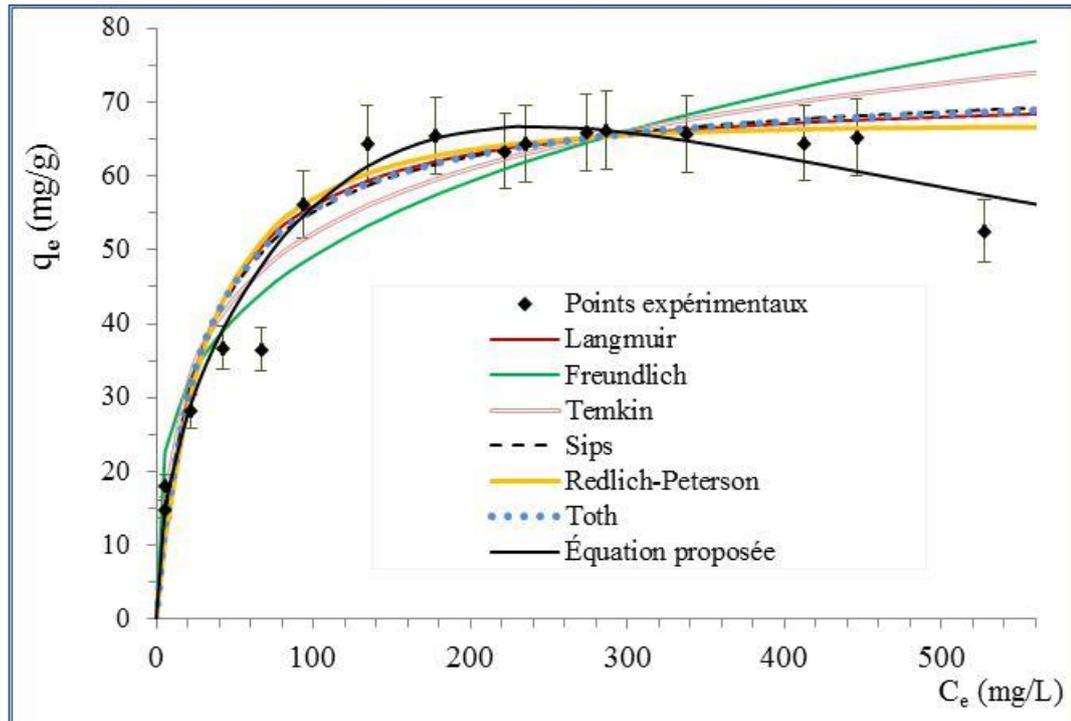


Figure 11 : Modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $V = 0,250$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 0,250 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm) ; les modèles classiques sont ajustés aux points expérimentaux limités à la fin du plateau. Les paramètres de l'équation proposée, sont ajustés à l'ensemble de l'isotherme expérimentale.

Avec les deux types de régression, les modèles de Freundlich et de Temkin, prévoyant une augmentation continue de  $q_e$  avec  $C_e$ , se révèlent médiocres dans l'ajustement aux points expérimentaux. Le modèle de Langmuir et les modèles qui lui sont apparentés, c'est-à-dire Sips et Toth sont tous convenables et vérifient l'ajustement correct non seulement des points expérimentaux ( $R^2$  proches de 1, EMV acceptables et peu répétitifs), mais aussi de la capacité maximale mesurée pour ce couple BM/SML. Une bonne corrélation est observée avec le modèle de Redlich-Peterson, mais ce modèle à trois paramètres, a l'inconvénient de ne pas prévoir la capacité maximale. Ainsi les quatre modèles de Langmuir, Sips, Toth et Redlich – Peterson, avec  $R^2 \sim 0.98$ , sont convenables pour décrire l'isotherme; toutefois, l'équation mathématique proposée donne sans discussion la meilleure corrélation ( $R^2 \sim 0.99$ ) avec les points expérimentaux.

Les paramètres des six modèles classiques (obtenus en RNL) et résumés au Tableau 14, correspondent certes, aux corrélations optimales de chacun des modèles avec l'isotherme expérimentale limitée à la fin du plateau. Néanmoins, ils ont permis de tracer des courbes de modélisations étendues à l'ensemble du domaine de concentrations investi. Ces courbes sont confrontées à l'isotherme expérimentale sur le diagramme de la Figure 11.

Tableau 14 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RL et RNL, aux équilibres de sorption de BM ( $V = 0,250$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur  $0,250$  g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm) ; les points expérimentaux sont limités à la fin du plateau.

Modèles à deux paramètres							
Langmuir			Freundlich			Temkin	
	RL	RNL		RL	RNL		RNL ou RL
$q_{max}$	69,4	71,87	$K_F$	9,889	14,199	$A_{Tm}$	0,632
$K_L$	4,68E-02	3,52E-02	$n_F$	0,339	0,270	$B_{Tm}$	12,607
$R^2$	<b>0,9984</b>	<b>0,9804</b>	$R^2$	<b>0,9431</b>	<b>0,9320</b>	$R^2$	<b>0,9479</b>
EMV		6,4	EMV		11,2	EMV	8,4
Modèles à trois paramètres							
Redlich-Peterson		Sips		Toth		Équation proposée	
$A_{RP}$	2,167	$q_{max}$	74,4	$q_{max}$	73,6	$A_p$	410,872
$K_{RP}$	2,19E-02	$K_S$	4,72E-02	$B_{Th}$	18,566	$K_p$	907,879
$n_{RP}$	1,054	$n_S$	0,892	$n_{Th}$	0,903	$n_p$	1,404
$R^2$	<b>0,9811</b>	$R^2$	<b>0,9814</b>	$R^2$	<b>0,9806</b>	$R^2$	<b>0,9870</b>
EMV	6,7	EMV	5,7	EMV	6,3	EMV	6,7

Nos résultats de bonne corrélation des données expérimentales avec chacun des modèles de Langmuir, Sips, Toth et Redlich-Peterson se distinguent des résultats rapportés par Kumar et Porkodi (2006) : contrairement aux valeurs affichées sur le Tableau 14, les exposants ou troisièmes paramètres calculés par ces auteurs sont tous égaux à 1, réduisant les expressions de Sips et Redlich-Peterson à celle de Langmuir.

### 3.1.2. Isotherme globale à 25 °C et à pH naturel

Le Tableau 15 regroupe les résultats de l'ajustement en RNL, à l'ensemble des points expérimentaux d'équilibre, c'est-à-dire à l'isotherme expérimentale de type Lmx (L pour Langmuir et mx pour sous-groupe maxima) selon la classification de Giles et al. (1960). Ce tableau ne concerne que les modèles, dont les équations sont compatibles avec un maxima.

Tableau 15: Paramètres des modèles d'isotherme appliqués sans limitation, aux équilibres de sorption de BM ( $V = 0,250$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur  $0,250$  g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm).

Modèle de Redlich-Peterson		Équation proposée	
$A_{RP}$	1,632	$A_p$	1,75E+03
$K_{RP}$	6,73E-03	$K_p$	1,35E+05
$n_{RP}$	1,208	$n_p$	2,130
$R^2$	<b>0,9653</b>	$R^2$	<b>0,9877</b>
EMV	8,8	EMV	4,9

L'examen du Tableau 15 indique que seule l'équation proposée, donne une bonne valeur de  $R^2$ . La corrélation est d'ailleurs plus satisfaisante que dans le cas où le recul de sorption est ignoré (Tableau 14). Les paramètres de l'équation proposée (cf. Tableau 15) ont permis de tracer la courbe correspondante de modélisation, sur le diagramme de la Figure 11. Cette courbe donne indiscutablement, le meilleur profil des points expérimentaux.

### 3.2. Isotherme à 25 °C et à pH initial = 7

Le Tableau 16 contient les résultats de modélisations en RL et RNL, effectuées sur les données expérimentales de l'isotherme de sorption à 25 °C et à pH initial ajusté à 7. Cette isotherme est de type L2, selon la classification de Giles et al. (1960). L'écart entre RL et RNL est à nouveau, constaté lorsque les équations utilisées en RL ont nécessité un remodelage ; de plus lorsque le modèle s'avère convenable, la valeur de  $R^2$  est exagérée en RL.

Comme pour l'isotherme à pH naturel, les modèles de Freundlich et de Temkin, ne donnent pas de bonnes corrélations ; tandis que le modèle de Langmuir avec deux paramètres seulement, décrit convenablement l'isotherme et prédit une valeur correcte de la capacité maximale du couple BM/SML dans les conditions opératoires envisagées. Le modèle de Redlich-Peterson avec un troisième paramètre proche de 1 se réduit au modèle de Langmuir. Avec des valeurs de troisièmes paramètres, distinctes de l'unité, les modèles de Sips et Toth donnent de bonnes corrélations et des prévisions de capacité maximale satisfaisantes. L'équation proposée, reste également convenable pour cette isotherme à pH initial ajusté à 7.

Tableau16 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RL et RNL, aux équilibres de sorption de BM ( $V = 0,250$  L,  $T = 25$  °C, pH initial ajusté à 7) sur 0,250 g de SML ( $d_p = 0,630 - 2$  mm).

Modèles à deux paramètres							
Langmuir			Freundlich			Temkin	
	RL	RNL		RL	RNL		RL ou RNL
$q_{max}$	77,7	75,7	$K_F$	15,406	23,158	$A_{Tm}$	1,404
$K_L$	4,74E-02	5,02E-02	$n_F$	0,288	0,196	$B_{Tm}$	11,890
$R^2$	<b>0,9992</b>	<b>0,9895</b>	$R^2$	<b>0,8730</b>	<b>0,9161</b>	$R^2$	<b>0,9554</b>
EMV		4,5	EMV		13,69	EMV	10,3
Modèles à trois paramètres							
Redlich-Peterson		Sips		Toth		Équation proposée	
$A_{RP}$	3,656	$q_{max}$	76,2	$q_{max}$	76,1	$A_p$	81,995
$K_{RP}$	4,57E-02	$K_S$	5,39E-02	$B_{Th}$	17,666	$K_p$	23,240
$n_{RP}$	1,009	$n_S$	0,974	$n_{Th}$	0,971	$n_p$	1,014
$R^2$	<b>0,9896</b>	$R^2$	<b>0,9896</b>	$R^2$	<b>0,9896</b>	$R^2$	<b>0,9897</b>
EMV	4,5	EMV	4,7	EMV	4,7	EMV	4,5

### 3.3. Caractère favorable de la sorption

Les deux isothermes à 25 °C de sorption de BM sur SML à pH naturel et à pH initial ajusté à 7, vérifient le modèle de Langmuir, par suite il est possible d'examiner à l'aide de ce modèle le caractère favorable ou non de la sorption de BM sur SML. Ce caractère est dicté par le facteur de séparation de Langmuir,  $R_L$ . Ce facteur sans dimension est défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_{0\ max}} \quad (31)$$

Dans l'équation (31)  $C_{0\ max}$ , est la plus grande valeur de concentration initiale considérée pendant les expériences menant à l'isotherme (Chen et al., 2011). La sorption est considérée être favorable pour  $R_L$  compris dans l'intervalle ] 0 ; 1[ et est défavorable pour  $R_L > 1$ . Les valeurs 0 et 1 de  $R_L$  correspondent respectivement, à sorption irréversible et sorption linéaire.

Dans le cas du couple BM et SML, les valeurs calculées du facteur de séparation sont:  $R_L = 0,040$  à pH naturel, indiquant que la sorption est favorable ; et  $R_L = 0,034$  à pH initial = 7, indiquant que la sorption est encore plus favorable lorsque le pH initial est ajusté à 7.

### 3.4. Conclusion

Les modélisations des isothermes de sorption à 25°C, de BM sur SML aussi bien à pH naturel qu'à pH initialement ajusté à 7, nous ont permis d'habiliter le modèle de Langmuir en même temps que les modèles plus complexes (à trois paramètres) de Redlich-Peterson, de Sips et Toth. Une nouvelle équation, proposée sur la base de modification de l'équation du modèle de Toth, s'est révélé également apporter une description convenable des données expérimentales.

Le modèle de Langmuir ayant été satisfaisant pour décrire les points expérimentaux, nous a permis de constater le caractère favorable de la sorption de BM sur SML à pH naturel, ce caractère est renforcé lorsque le pH est initialement ajusté à 7. Cependant, et comme nous l'avons signalé avant même d'effectuer les calculs, nous ne tirons aucune conclusion mécanistique, bien que la littérature soit abondante dans ce sens : Cazetta et al. (2011), Ghaedi et al. (2012), Vasanth Kumar et al. (2005), Vucurovic et al. (2014), Zhou et al. (2014) (à titre d'exemples) reportent le bon accord du modèle de Langmuir avec leurs résultats expérimentaux, puis concluent sur la formation d'une monocouche de sorbat à la surface du sorbant. Pourtant leurs publications scientifiques, reportent également des cinétiques de sorption contrôlées au moins partiellement par un mécanisme de diffusion interne, c'est-à-dire en contradiction flagrante avec des sites de sorption identiques sur une surface plane.

## C) Exploitation des isothermes

### 1. Calcul de surface spécifique du sorbant

La quantité  $q_{\max}$  de BM fixée par SML peut renseigner sur la surface spécifique de ce dernier. En effet, si  $A$  représente la surface d'une entité élémentaire de BM et  $M$  la masse molaire de BM, alors  $q_{\max} / M$  recouvre une surface, en l'occurrence surface spécifique  $S_{sp}$ , telle que :

$$S_{sp} = \frac{N_{Avogadro} q_{\max} A}{M} \quad (32)$$

Le résultat d'un tel calcul ne dépend, que de la valeur considérée pour la surface élémentaire  $A$ . Les valeurs retrouvées sont aussi variées que les références bibliographiques qui les rapportent : He et Tebo (1998) utilisent  $0,55 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ , Kaewprasit et al. (1998) utilisent  $197,2 \text{ \AA}^2$ . Royer et al. (2009) ont calculé les dimensions optimales d'un rectangle figurant la molécule de BM, soit  $14,2 \times 6,11 = 86,76 \text{ \AA}^2$ . Weng et Pan (2006) - et sur la base de mesures cristallographiques (mettant en évidence l'adsorption de BM avec un angle d'inclinaison sur la surface de mica) , effectuées par Hahner et al. (1996) – utilisent la valeur de  $69,6 \text{ \AA}^2$  ; cette dernière nous semble plus appropriée.

Les valeurs de surfaces spécifiques de SML, obtenues avec les isothermes à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , à pH naturel et à pH initialement ajusté sont respectivement de  $94$  et  $99 \text{ m}^2/\text{g}$ . La seconde valeur serait plus juste puisque le sorbant est davantage recouvert à pH initial = 7.

Ainsi, la surface spécifique de SML déduite de la sorption maximale du bleu de méthylène s'avère environ soixante fois supérieure à celle mesurée par l'adsorption de l'azote à sa température de liquéfaction, grâce la méthode BET ( $1,66 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Un tel décalage de valeurs sur des biomasses mortes, par les deux méthodes est signalé par He et Tebo (1998), Kaewprasit et al. (1998) ; ce décalage est imputé aux méthodes de mesure qui perturbent le sorbant. En effet, lorsque le sorbant est mis au contact de solution aqueuse de BM, il y aurait gonflement des structures du sorbant avec élargissement des cavités présentes, et l'accès - même à des entités aussi volumineuses que celles du colorant – devient possible. A l'opposé, la méthode BET qui nécessite un dégazage sous vide et avec chauffage, a pour conséquence un effondrement des structures avec rétrécissement des cavités, c'est-à-dire moins de surface accessible pour adsorber des entités aussi petites que  $\text{N}_2$ . De plus, la nature même du sorbant, nécessite une certaine prudence dans l'élévation de température au cours du dégazage ; ce dernier est loin d'être total.

### 2. Conception de système de sorption en batch

La conception de systèmes de sorption en batch, du bleu de méthylène sur les tiges de chardons, en opération unitaire ; peut se faire sur la base de l'isotherme de

sorption, selon la méthodologie décrite par McKay et al. (1985). La Figure 12 résume un tel traitement de pollution. Au cours de ce traitement, le colorant est transféré de l'effluent vers le sorbant solide, sa masse est conservée. Cette conservation de masse s'écrit :

$$Wq_e = V(C_0 - C_e) \quad (33)$$

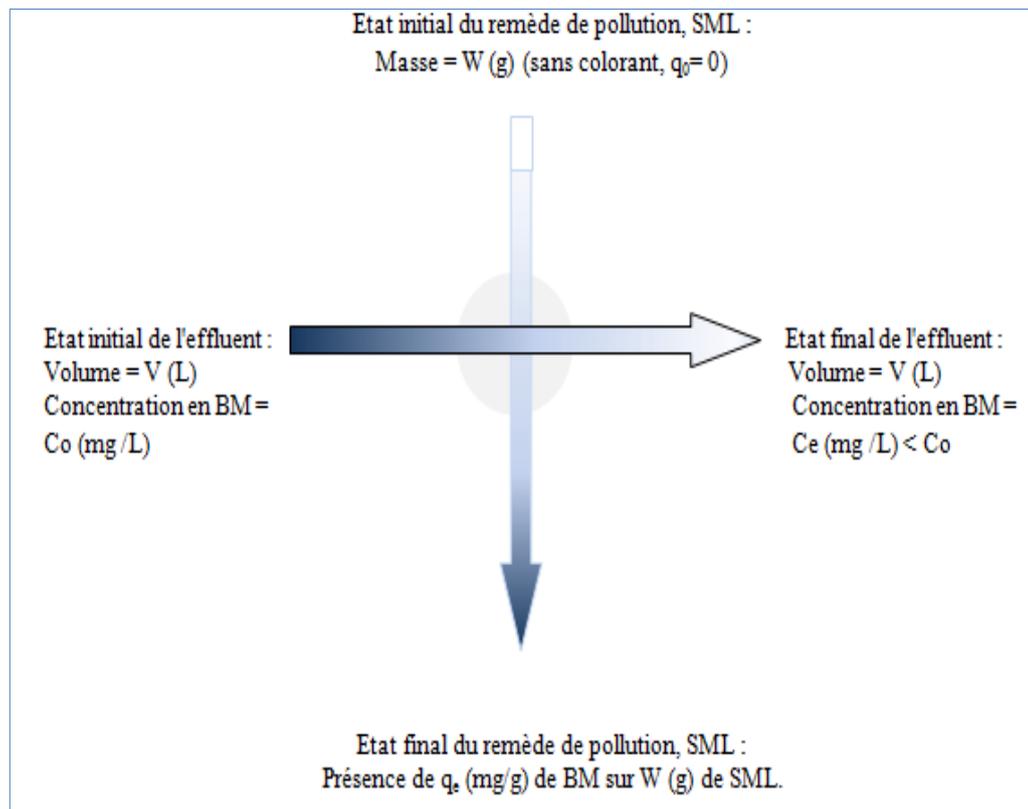


Figure 12 : Schéma d'opération unitaire de sorption de BM sur SML.

Lorsque le modèle de Langmuir décrit convenablement l'isotherme, l'équation (31) devient :

$$\frac{Wq_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} = V(C_0 - C_e) \quad (34)$$

Ainsi le rapport  $W/V$  ( $W$  étant la quantité de sorbant nécessaire à l'épuration de volume  $V$  de l'effluent), peut s'exprimer en fonction de la concentration (à l'équilibre) ciblée,  $C_e$  par :

$$\frac{W}{V} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \left( \frac{1}{q_{max}K_L} \right) (1 + K_L C_e) \quad (35)$$

En partant d'une concentration  $C_0$  variable, pour atteindre une concentration (à l'équilibre) déterminée  $C_e$ , l'équation (33) permet de tracer une série de droite  $W = f(V)$ . Ces droites permettent de déduire la quantité nécessaire de sorbant à introduire dans un volume  $V$  d'effluent de concentration  $C_0$  en BM, pour abaisser à  $C_e$  sa concentration. La Figure 13(a) est un exemple d'une telle famille de droite pour une concentration  $C_e$  ciblée de 5 mg/L ; chaque droite de la Figure 13(a) est relative à une concentration initiale donnée.

Par ailleurs, la Figure 13(b) est basée sur la notion de décoloration. Le traitement aboutit à la décoloration de l'effluent qui peut se chiffrer en pourcentage de décoloration,  $R \%$ , tel que:

$$R = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad (36)$$

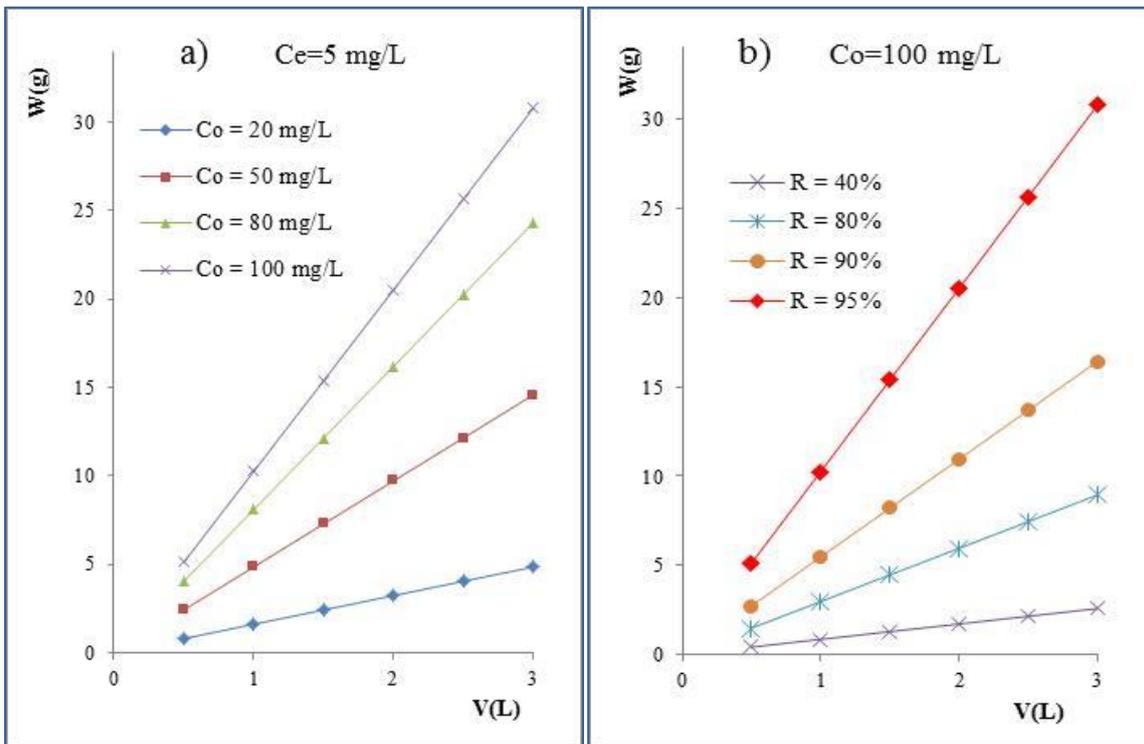


Figure 13 : Droites de prévisions de masse  $W$  de SML pour traiter une solution de BM de volume  $V$  : a) Solution de BM à  $C_0$  variable et  $C_e$  fixée à 5 mg/L. b) Le pourcentage de décoloration est variable sur une solution de  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ .

Ainsi le rapport  $W/V$ , peut s'exprimer en fonction de l'intensité de décoloration désirée, selon:

$$\frac{W}{V} = \left( \frac{R}{100 - R} \right) \left( \frac{1}{q_{max} K_L} \right) (1 + K_L (100 - R) 10^{-2} C_0) \quad (37)$$

L'équation (37) permet, pour chaque concentration initiale  $C_0$ , de tracer une série de droites  $W = f(V)$  ; chaque droite étant relative à une valeur ciblée de décoloration. La Figure 13(b) est un exemple d'une telle famille de droite pour une concentration initiale de 100 mg/L.

Une troisième manière de concevoir au préalable une opération unitaire en batch, consiste à exploiter directement le diagramme de l'isotherme et de la couper avec des sécantes appropriées : sur le diagramme  $(C_e ; q_e)$  de l'isotherme, un point A, figuratif de la solution de BM de concentration initiale  $C_0$  (avant le contact avec SML), est placé sur l'axe des concentrations ; A  $(C_0 ; q_0 = 0)$ . Le traitement de cette solution par SML conduit après l'équilibre à une solution de concentration  $C_e < C_0$  ; cette solution est en équilibre avec SML ayant fixé  $q_e$  de BM. Le point figuratif du couple solution/sorbant à l'équilibre se situe sur l'isotherme c'est le point B  $(C_e ; q_e)$ . La droite décroissante AB ainsi obtenue a pour pente négative :  $p = - V/W$ . Ainsi, la pente de cette sécante AB permet de calculer la masse de sorbant nécessaire pour abaisser la concentration de  $C_0$  à  $C_e$  sur une solution de volume V. Ce scénario est illustré par la Figure 14 qui exploite l'isotherme à 25 °C et à pH naturel de sorption de BM sur SML. Cette figure permet de constater que la pente p est d'autant plus grande, que la concentration  $C_e$  ciblée est faible ; nécessitant des quantités plus importantes de sorbant pour un volume donné.

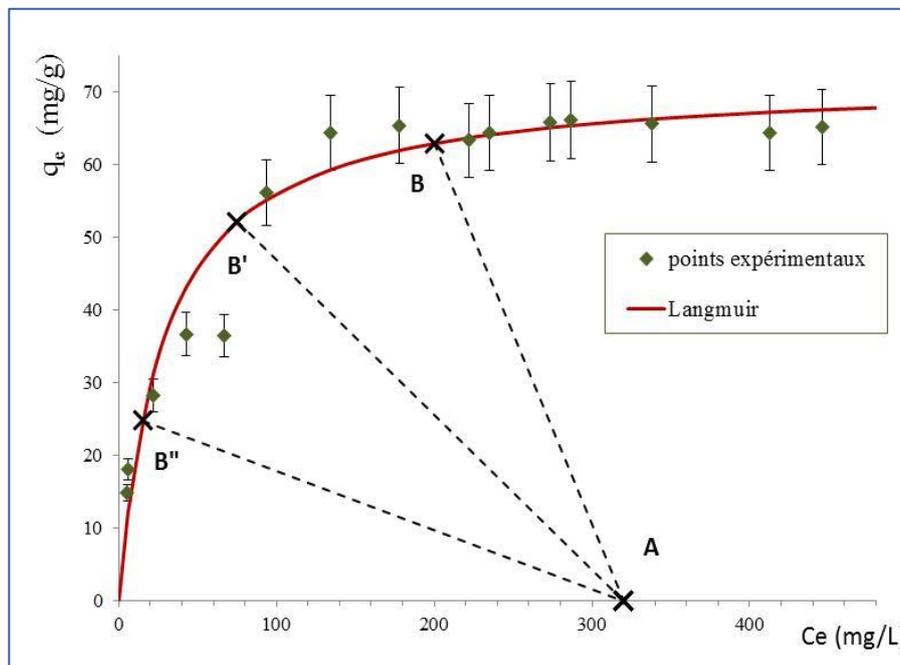


Figure 14 : Schéma d'exploitation de l'isotherme de sorption pour désigner le rapport, masse de sorbant/volume de solution à traiter.

Remarque : L'exploitation illustrée par la Figure 14, reste possible non seulement avec tout modèle (en dehors de Langmuir) d'isotherme qui s'ajuste convenablement aux points

expérimentaux, mais aussi avec un tracé simple qui joint les points expérimentaux sans nécessiter de modèle théorique.

#### **D) Conclusion générale**

Les tiges de chardons se révèlent prometteuses pour constituer un sorbant efficace et peu coûteux, dans l'élimination de BM en solution aqueuse. Les cinétiques de sorption obéissent aux modèles d'Elovich et d'Avrami au sens de formulation mathématique de l'évolution des quantités sorbées au cours du temps. Les performances de sorption endothermique sont boostées par la force ionique du milieu et par le pH. Les isothermes de sorption à 25 °C aussi bien à pH naturel qu'à pH initial optimum = 7, vérifient le modèle de Langmuir de même que ceux de Redlich-Peterson, Sips, Toth et même notre équation proposée, sur la base d'une modification de l'équation du modèle de Toth. Le design d'un système batch pour décolorer une solution de BM par SML est facilement maîtrisable et peut se faire selon au moins trois options différentes, pour répondre à des problématiques déterminées.

## **Références bibliographiques**

- Annadurai, G., Krishnan, M.R.V. (1997). Adsorption of acid dye from aqueous solution by chitin: equilibrium studies. *Indian Journal of Chemical Technology* **4**, 217 – 222.
- Avetistov, A.K., Kuchaev, V.L., Petrii, O.A., Tsirlina, G.A. (2009). Temkin Mikhail (Menassii) Isaakovich 16.09.1908 – 01.10.1991. *Russian Journal of Electrochemistry* **45(9)**, 957 – 959.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics* **8**, 212-224.
- Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M. (2008). Low-cost adsorbents for a dye uptake from contaminated water modeling of adsorption isotherms: the Langmuir, Freundlich and Elovich models. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **44(6)**, 489 – 498.
- Aysu, T., Kuçuk, M.M. (2015). Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from *Ferula orientalis*. *International Journal of Environmental Science and Technology* **12(7)**, 2273–2284.
- Benaïssa, H., Elouchdi, M.A. (2008). Effects of cations and anions on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by dried sunflower leaves. In Proceedings of The 12<sup>th</sup> International Water Technology Conference, IWTC, 1005 – 1019.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research* **18**, 1501–1507.
- Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* **186(1)**, 458–465.
- Brown, A.M. (2001). A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine* **65**, 191–200.
- Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C. (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* **174**, 117– 125.
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., dos Santos, A.G.P., Mota, J.A., de Almeida, V.P. (2004). Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* **280**, 380–386.

- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Pinto, A.A., Lopes, E.C.N. (2005). Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid.1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. *Journal of Colloid and Interface Science* **292**, 363–372.
- Chen, H., Zhao, J., Dai, G. (2011). Silkworm exuviae. A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1320-1327.
- Crank, G. (1933). The mathematics of diffusion. Clarendon Press, London; New York, 1–15.
- Da Silva, L.G., Ruggiero, R., Gontijoa, M.P., Pinto, R.B., Royer, B., Lima, E.C., Fernandes, T.H.M., Calvete, T. (2011). Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chemical Engineering Journal* **168**, 620–628.
- Dogan, M., Ozdemir, Y., Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* **75**, 701-713.
- El-Khaiary, M.I., Malash, G.F., Ho, Y.S (2010). On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modelling adsorption systems. *Desalination* **257**, 93–101.
- Elovich, S.J. (1959). In Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, edited by Schulman, J.H., Academic Press, Inc., New York 11, 253.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, **57A**, 385–470.
- Ghaedi, M., Heidarpour, Sh., Kokhdan, S.N., Sahraie R., Daneshfar, A., Brazesh, B. (2012). Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technology* **228**, 18–25.
- Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.J. (1960). Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids. *Journal of the Chemical Society* **1960**, 3973-3993. (DOI: 10.1039/JR9600003973)
- Hähner, G., Marti, A., Spencer, N.D., Caseri, W.R. (1996). Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: A near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics* **104**, 7749 – 7757.

- Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials* **B135**, 264–273.
- He, L.M., Tebo, B.M. (1998). Surface Charge Properties of and Cu (II) Adsorption by Spores of the Marine Bacillus sp. Strain SG-1. *Applied and Environmental Microbiology* **64(3)**, 1123-1129.
- Ho, Y.S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research* **40(2)**, 119 – 125.
- Ho, Y.S., McKay, G. (2004). Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water, Air & Soil Pollution* **158**, 77–97.
- Ho, Y.S., McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology* **20(8)**, 797 – 815.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998 a). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* **76(4)**, 332-340.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998 b). The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **76**, 822-827.
- Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air & Soil Pollution* **141**, 1–33.
- Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N., Gourlot, J.P. (1998). Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science* **2**, 164-173.
- Kannan, N., Meenakshisundaram, M. (2002). Adsorption of Congo red on various activated carbons, a comparative study. *Water, Air, & Soil Pollution* **138**, 289–305.
- Kumar, K.V., Porkodi, K. (2006). Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of Hazardous Materials* **138**, 633–635.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24(4)**, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1362-1403.
- Lopes, E.C.N., Dos Anjos, F.S.C., Vieira, E.F.S., Cestari, A.R. (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **263**, 542–547.

- Low, M.J.D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews* **60**, 267-312.
- McKay, G., Allen, S.J., McConvey, I.F., Otterburn, M.S. (1981). Transport processes in the sorption of colored ions by peat particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **80(2)**, 323-339.
- McKay, G., Otterburn, M.S., AGA, J.A. (1985). Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs equilibrium and rate studies. *Water, Air & Soil Pollution* **24**, 307-322.
- McKay, G., Poots, V.J.P. (1980). Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **30**, 279-292.
- Mohan, D., Pittman, C.U.J. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **B137**, 762–811.
- Netzahuatl-Muñoz, A.R., Guillén-Jiménez, F.M., Chávez-Gómez, B., Villegas-Garrido, T.L., Cristiani-Urbina, E. (2015). Kinetic study of the effect of pH on hexavalent and trivalent chromium removal from aqueous solution by *Cupressus lusitanica* bark. *Water, Air & Soil Pollution* **223**, 625–641.
- Ofomaja, A.E. (2008). Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal* **143**, 85–95.
- Ofomaja, A.E. (2007). Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake onto palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal* **126**, 35–43.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M., Zhang, Q.X. (2009) .Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **10(5)**, 716-724.
- Redlich , O., Peterson , D.L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry* **63(6)**, 1024-1024.
- Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J.C.P., Simon, N. M., Calvete, T., Veses, R.C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 1213-1222.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2009). On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption* **15**, 181–192.

- Sag, Y., Aktay, Y. (2000). Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. *Process Biochemistry* **36**, 157–173.
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal of Chemical Physics* **16**, 490–495.
- Skodras, G., Diamantopoulou, I., Pantoleonos, G., Sakellaropoulos, G.P. (2008). Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* **158**, 1–13.
- Söderlund, M., Virtanen, S., Välimaa, I., Lempinen, J., Hakanen, M., Lehto, J. (2016). Sorption of cesium on boreal forest soil II. The effect of time, incubation conditions, pH and competing cations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, In press.
- Tamman, G., Koster, W. (1922). Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. CV. Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metalle. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **123**, 196–224.
- Temkin, M.I. (1941). Adsorption equilibrium and kinetics of processes on heterogeneous surfaces and at interaction between adsorbed molecules. *Russian Journal of Physical Chemistry (Zhurnal Fizicheskoi Khimii)* **15**, 296-332.
- Tobin, M. C. (1974). Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **12**, 399-406.
- Toth, J. (1981). A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **79**, 85–95.
- Vadivelan, V., Vasanth Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**, 90–100.
- Vaghetti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Da Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J.L., Dias, S.L.P. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 270–280.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* **168**, 722–730.
- Vasanth Kumar, K., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, 14–21.

- Vucurovic, V.M., Razmovski, R.N., Miljic, U.D., Puskas, V.S. (2014). Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **45**, 1700–1708.
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1962). Advances in water pollution research: Removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption. In *Proceedings of the International Conference on Water Pollution Symposium*. Pergamon Press, Oxford. **2**, 231 - 266.
- Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*. (American Society of Civil Engineers) **89**, 31–59.
- Weng, C.H., Pan, Y.F. (2006). Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects* **274**, 154–162.
- Whittaker, P.B. (2015). Predicting the heats of adsorption for gas physisorption from isotherm measurements. Thesis for degree of Doctor of Philosophy of University of Western Australia. School of Mechanical and Chemical Engineering. University of Western Australia.
- Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., Negulescu, I.I. (2014). Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal* **251**, 17–24.

**CHAPITRE V**  
**RÉGÉNÉRATION DU SORBANT SML ET PERSPECTIVES**  
**DE "FIN DE VIE"**

Ce chapitre a pour objet de régénérer le sorbant chargé de colorant : SML-BM, en vue de réutilisation du sorbant et/ou du colorant. Dans une étape primaire, les optimisations sur l'éluant sont effectuées, pour décider de sa nature et de sa concentration de même que de la dose à traiter. En second lieu, est exposée une optimisation originale, qui porte sur un compromis entre dépense en éluant et temps des opérations répétitives proposées. Les cycles successifs de réutilisation après désorption, sont examinés du point de vue de leur nombre et de l'évolution des performances de sorption. Enfin, quelques possibilités respectueuses de l'environnement sont proposées pour se "débarrasser" du matériau usé indésirable.

**1. Introduction**

L'utilisation des tiges de chardons - envisagées dans cette thèse, comme matériau potentiel dans l'élimination du bleu de méthylène, pris comme exemple de pollution présente en solution aqueuse – nécessite un investissement, certes peu coûteux sur le plan financier, toutefois celui-ci pourrait être mieux rentabilisé par un recyclage de cette matière première peu transformée à la base. De plus, si la récupération du sorbant s'accompagne de la récupération du colorant, alors le bénéfice serait double. Les investigations primaires sur le matériau apprêté à l'utilisation en vue de sorption en système batch ont démontré sa résistance mécanique et aux milieux acides et basiques. De plus, aucun phénomène biologique de lyse ne semble altérer le produit sec conservé sans précautions particulières, puisque les examens au MEB ne montrent pas la présence de colonies bactériennes ou de champignons. Par suite, l'examen de faisabilité de la régénération est justifié sur ce matériau. La régénération est envisagée par le biais de désorption à l'aide de solution appropriée : éluant. Un tel volet de l'étude, ayant pour but initial de rendre le procédé de sorption sur les tiges de chardons, économiquement plus attractif, peut également éclairer davantage sur les mécanismes de sorption (Yu et al., 2012).

La faisabilité de la régénération par désorption a été appréhendée comme suit :

- ✓ Recherche du type de solution éluante (nature, concentration,...) pour débarrasser le sorbant chargé de colorant (SML-BM), de ce colorant.
- ✓ Optimisation des quantités d'éluants et des temps d'intervention, pendant la désorption. Ces optimisations se font toutes à température ordinaire (25 °C), pour n'apporter aucune dépense énergétique de chauffage avec incidence économique.
- ✓ Réutilisation du sorbant, dans une nouvelle opération de sorption. Examen des capacités de sorption, en fonction du nombre de réutilisations.

## **2. Optimisations sur l'éluant**

Les informations obtenues dans l'étude de l'effet du pH initial de la solution de BM sur la sorption concernant le couple BM/SML, montrent que la capacité de fixation est croissante avec la valeur du pH et se stabilise au-delà de 7, par suite la désorption est suspectée être encouragée en milieu plutôt acide.

Dans un premier temps, les études de désorption ont porté sur les cinétiques de désorption en milieu eau distillée puis en milieu acide : contrairement à Sivaraj et al. (2001), nous avons préféré vérifier les temps d'équilibre en désorption sans faire d'hypothèse.

### **2.1. Cinétique de désorption dans l'eau distillée**

La cinétique de désorption de 1 g de SML-BM dans 1 L d'eau distillée de pH ~ 5,60, a conduit à la récupération de phase aqueuse exempte de BM. Ce résultat est fort avantageux et nous conforte dans le choix de l'eau distillée, comme liquide de rinçage du sorbant chargé de colorant après sa filtration suite à une opération de sorption.

### **2.2. Cinétique de désorption dans des solutions acides 0,1 N**

Les Figures 1 (a et b) représentent respectivement les variations de concentrations en BM libéré ( $C_{lib}$ ) et des pourcentages de désorption en BM, en fonction du temps ; les différentes courbes correspondent à l'immersion (sous agitation) de 1 g de SML-BM dans différents acides (mono-soluté chacun) en solution 0,1 N. Ces figures montrent que les cinétiques de désorption évoluent lentement vers un état d'équilibre. Celui-ci est observé peu de temps après 8 h, dans les cas de chacune des solutions 0,1 N de : HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et acide citrique. Le temps d'équilibre serait plus long dans le cas de la solution de HNO<sub>3</sub> 0,1 N. Par ailleurs les performances de désorption à l'équilibre, sont peu différenciées entre les acides examinés : soit en moyenne quelques 75 % de désorption. Toutefois, la branche avant l'équilibre accuse un déficit dans le cas de l'acide nitrique comparé aux trois autres acides. Par la suite cet acide n'est plus envisagé dans d'autres tests de désorption. L'acide citrique n'a pas exprimé une meilleure performance que les acides minéraux, il est également écarté dans les tests suivants pour ne conserver que les produits les plus "élémentaires" possibles et éviter la sorption éventuelle d'entités volumineuses risquant de gêner l'utilisation future du sorbant débarrassé de BM.

### **2.3. Cinétiques de désorption dans les acides HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentrations**

Dans le but de minimiser les quantités de réactifs (qui peuvent aussi constituer des polluants) utilisables pour régénérer le sorbant, il a été procédé à l'examen de la diminution de concentration de l'éluant sur les performances de désorption. Contre toute attente, dans chaque acide le pourcentage de désorption est meilleur en solution centi-normale qu'en solution déci-normale (au lieu d'être modestement diminué!). La désorption est légèrement plus importante

dans le cas de  $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$  que dans celui de  $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ N}$ . Une diminution plus importante de la concentration de  $\text{HCl}$  à  $10^{-3} \text{ N}$ , a engendré un recul net du pourcentage de désorption vers 68 %, inférieur à celui obtenu à  $10^{-1} \text{ N}$ . La Figure 2 reporte les variations de performances de désorption décrites ci-dessus et montre la même progression "paresseuse" vers l'équilibre.

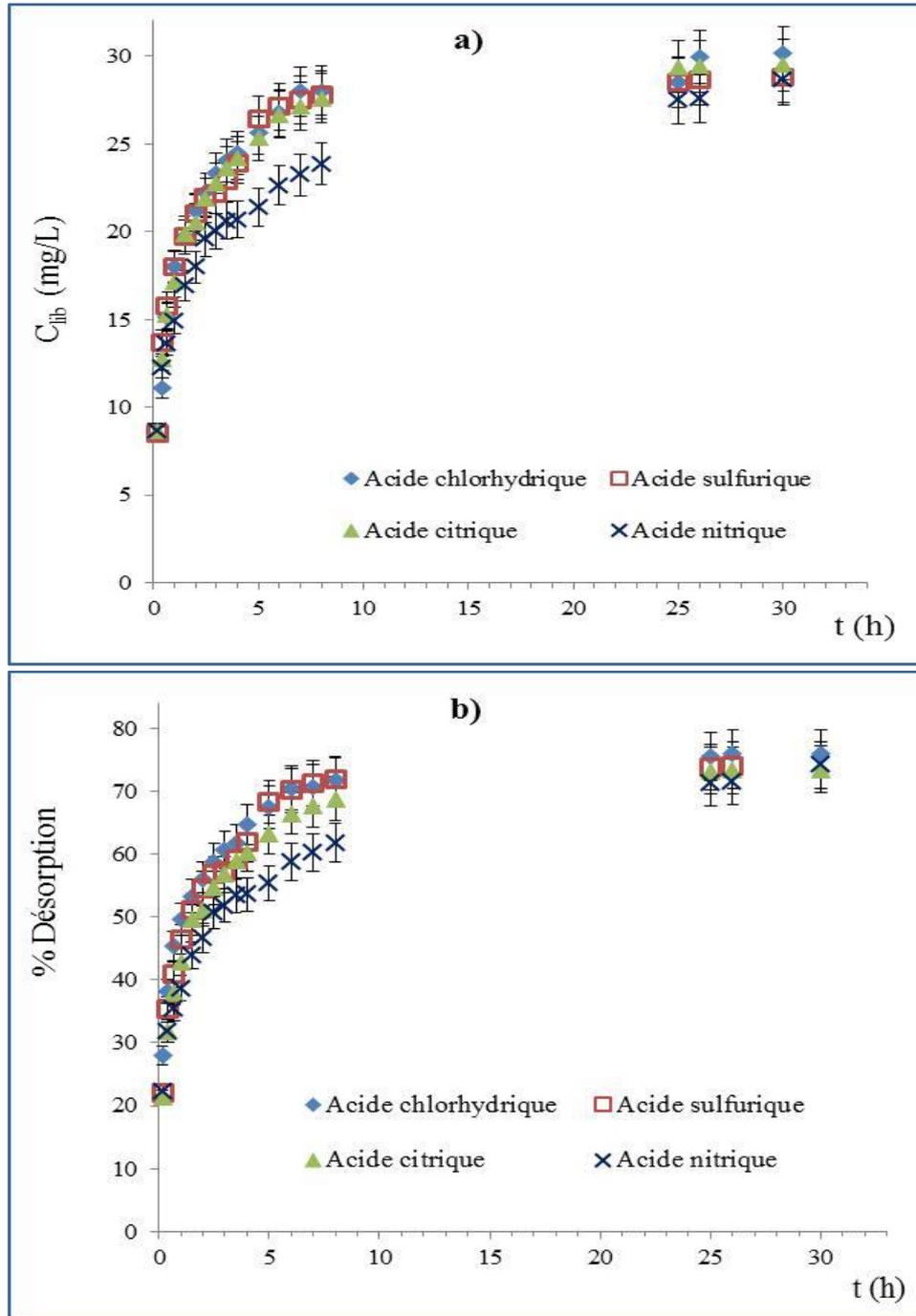


Figure 1 : Effet de "l'identité" de l'acide présent dans l'éluant ( $V_{\text{éluant}} = 1 \text{ L}$ ,  $N_{\text{éluant}} = 0,1 \text{ N}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sur la cinétique de désorption de 1 g de SML-BM. a)  $C_{lib} = f(t)$  ; b) % Désorption =  $f(t)$ .

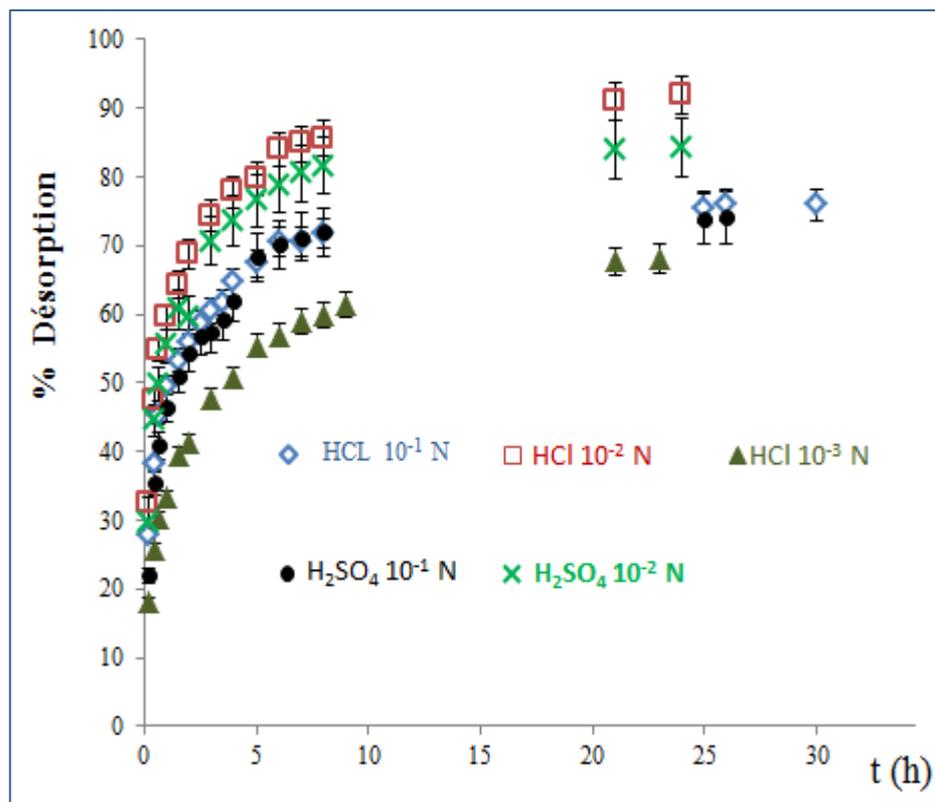


Figure 2 : Effet de la concentration des éluants acides sélectionnés ( $V_{\text{éluant}} = 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ) sur la cinétique de désorption de 1 g de SML-BM.

#### 2.4. Désorption en milieu NaOH

Les tentatives de désorption en milieu NaOH  $10^{-1} \text{ N}$ , se sont révélées tout à fait infructueuses avec des filtrats pratiquement incolores.

#### 2.5. Discussion des résultats

Les études de désorption effectuées sur SML-BM, ont montré l'aptitude de solutions acides à débarrasser le sorbant chargé de son colorant ; tandis que l'eau distillée et la soude n'ont pas engendré de désorption. Le meilleur taux de désorption est réalisé grâce à l'acide chlorhydrique en solution centinormale, celle-ci constitue désormais l'éluant retenu pour la suite de l'étude.

Mise à part la singularité observée pour  $\text{pH} = 1 - 2$ , la désorption est favorisée par la diminution du  $\text{pH}$  de l'éluant. Ainsi, l'élimination de BM par SML, de même que la désorption de BM depuis SML-BM, sont deux opérations fortement dépendante du  $\text{pH}$  du milieu (Chatterjee et al., 2012) ; cette influence du  $\text{pH}$  traduit des interactions essentiellement électrostatiques (Kyzas et al., 2013). Les valeurs de  $\text{pH}$  qui favorisent la fixation de BM, sont celles pour lesquelles le processus de désorption du sorbant chargé est pratiquement inexistant. Cette opposition des tendances est observée également avec des colorants basiques

ou acides, voire des produits pharmaceutiques sur divers sorbants low-cost ((Acemioglu, 2004), (Mall et al., 2006), (Chen et Zhao, 2009), (Kyzas et al., 2013))).

Lorsqu'une solution déterminée constitue un éluant efficace, Mall et al. (2006), Zhuang et al. (2009) de même que Chen et al. (2011), relient sa nature au type des interactions entre sorbant et sorbat (interactions présentes dans le sorbant chargé). Ainsi, La désorption dans l'eau indiquerait de faibles interactions de physisorption. La désorption dans les acides minéraux serait en faveur de l'échange ionique pendant la sorption, tandis que la désorption dans des acides organiques serait révélatrice de chimisorption. Dans le cas présent des tiges de chardons chargées de bleu de méthylène, la désorption n'a pas lieu dans l'eau mais, se fait aussi bien dans les acides minéraux que dans l'acide citrique ; mettant en relief, des interactions fortes certes, mais difficilement attribuables à un mécanisme simple de fixation (à ce niveau des investigations), vu la complexité du matériau lignocellulosique utilisé.

### 3. Effet de la dose du sorbant chargé

Les courbes de la Figure 3, sont relatives à la cinétique de désorption à 25 °C, de SML-BM à différentes doses, dans 1 L HCl 10<sup>-2</sup> N. Cette figure montre que le taux de

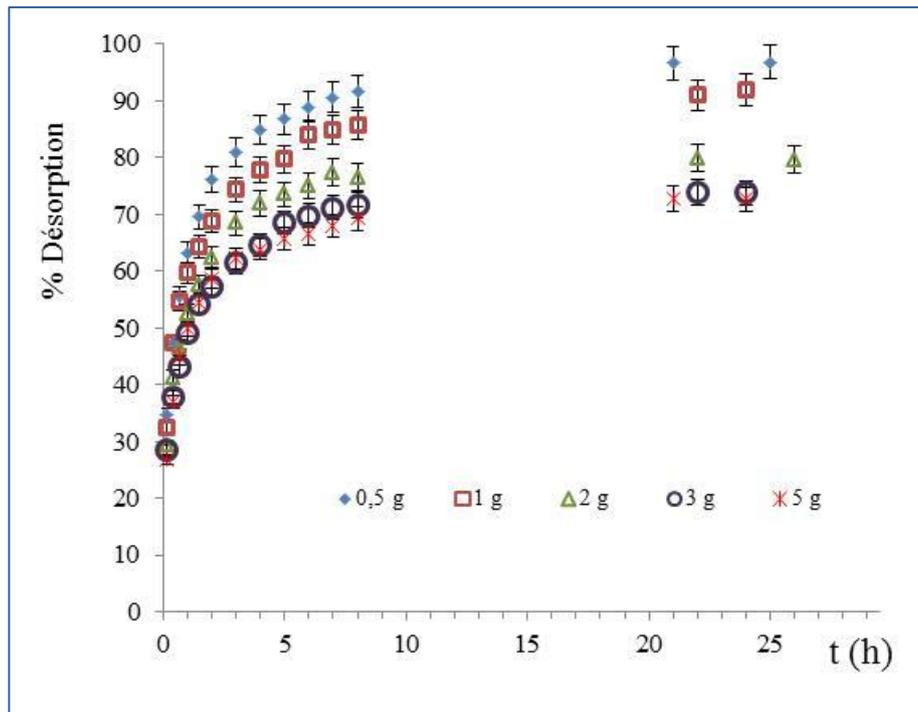


Figure 3 : Effet de la dose de SML-BM, sur la cinétique de désorption en milieu HCl 10<sup>-2</sup> N (V<sub>éluant</sub> = 1 L, T = 25 °C).

désorption diminue lorsque la dose augmente de 0,5 à 3 g/L ; cette diminution reste en accord avec un volume de solvant constant confronté à la mise en solution de quantité de BM de plus en plus susceptible de quitter la phase solide du sorbant chargé. Toutefois, le taux de désorption reste constant, pour les doses de 3 et 5 g/L

et les diminutions précédentes (pour les doses entre 0,5 à 3 g/L), n'abaissent pas le taux de désorption en-deçà de quelques 74 % ; ce résultat constitue un atout appréciable : dépense minimale de l'éluant qui assure un seuil acceptable de désorption.

#### 4. Désorption dans HCl 10<sup>-2</sup> N en opérations répétitives

##### 4.1. Principe et méthode

Les cinétiques de désorption de SML-BM, dans HCl 10<sup>-2</sup> N, indiquent des temps d'équilibre assez longs, comparables aux temps d'équilibre observés pendant les cinétiques de sorption : dans le but d'écourter le temps nécessaire à la récupération de sorbant débarrassé d'une quantité de sorbat et de minimiser les volumes d'éluant requis, nous nous sommes proposés de réaliser des opérations répétitives, de régénération qui ne reposent pas sur l'observation des états d'équilibre. La chronologie de ces régénérations innovantes est la suivante :

✓ Le volume total dépensé en éluant, pour régénérer 1 g de SML/BM doit, ne pas dépasser 1 L, voire rester le plus faible possible. Pour cela, 1 L d'éluant est divisé en n fractions égales (de volume = (1/n) L).

✓ Dans une étape numéro 1, un échantillon de 1 g de sorbant chargé est mis au contact de la fraction de volume (1/n) L, d'éluant à (25 +/- 1) °C sous 400 rpm d'agitation et pendant 30 mn. Cette durée de contact est arbitraire.

✓ Les prises d'essais nécessaires à la mesure d'absorbance et calculs de taux de désorption, sont suivies de filtration (sur verre fritté G4) quantitative du sorbant partiellement débarrassé de BM. Rinçages à l'eau distillée au-dessus du verre fritté.

✓ Dans une étape numéro 2, le sorbant est transféré directement du verre fritté vers une deuxième fraction d'éluant de volume (1/n) L, à 25 °C, sous 400 rpm et pour 30 mn.

✓ Ce type d'opérations se continue sur le reste des fractions de volumes d'éluant soit pour les épuiser toutes, ou avant de les épuiser ; selon les résultats obtenus.

Cette tentative de régénération, sans précédent à notre connaissance dans la littérature, a été à chaque fois réalisée en double avec calculs de moyennes de résultats obtenus. Trois expériences ont été menées :

- i. Volume de fraction d'éluant,  $V = \frac{1}{5} = 0,2 L$  et 5 étapes effectuées.
- ii. Volume de fraction d'éluant,  $V = \frac{1}{10} = 0,1 L$  et 7 étapes effectuées ; au lieu de 10.

- iii. Volume de fraction d'éluant,  $V = \frac{1}{20} = 0,05 \text{ L}$  et 8 étapes effectuées ; au lieu de 20.

#### 4.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus à la suite des expériences i., ii. et iii. sont résumés sur le Tableau 1, ci-dessous.  $t_{disc.}$  y représente le temps global requis pendant la régénération répétitive ; tandis que  $t_{cont.}$  représente le temps au bout duquel le même pourcentage de désorption est observé, lors de l'étude cinétique de désorption de 1 g SML-BM dans 1 L du même éluant. La dépense globale en solvant est exprimée en pourcentage de volume total utilisé, rapporté au volume disponible de 1 L.

Tableau 1 : Effet de la réduction du volume de l'éluant HCl  $10^{-2}$  N, sur le taux de désorption pendant les régénérations répétitives de 1 g SML-BM.

Expérience i				Expérience ii				Expérience iii			
ETAPE	Fraction de volume	Taux partiel de désorption	Taux total de désorption	ETAPE	Fraction de volume	Taux partiel de désorption	Taux total de désorption	ETAPE	Fraction de volume	Taux partiel de désorption	Taux total de désorption
1	0,2 L	42,6 %	42,6 %	1	0,1 L	40,9 %	40,9 %	1	0,05 L	34,3 %	34,3 %
2	0,2 L	11,1 %	53,8 %	2	0,1 L	11,9 %	52,8 %	2	0,05 L	12,5 %	46,8 %
3	0,2 L	5,7 %	59,5 %	3	0,1 L	6,4 %	59,3 %	3	0,05 L	10,0 %	56,8 %
4	0,2 L	4,6 %	64,1 %	4	0,1 L	5,4 %	64,7 %	4	0,05 L	8,9 %	65,7 %
5	0,2 L	3,2 %	67,4 %	5	0,1 L	4,2 %	68,9 %	5	0,05 L	4,2 %	69,9 %
				6	0,1 L	2,4 %	71,2 %	6	0,05 L	3,2 %	73,0 %
				7	0,1 L	2,0 %	73,2 %	7	0,05 L	2,6 %	75,6 %
								8	0,05 L	1,9 %	77,5 %
<b>Total</b>	<b>1 L</b>		<b>67,4 %</b>	<b>Total</b>	<b>0,7 L</b>		<b>73,2 %</b>	<b>Total</b>	<b>0,4 L</b>		<b>77,5 %</b>
$t_{disc.} = 2,5 \text{ h}$				$t_{disc.} = 3,5 \text{ h}$				$t_{disc.} = 4 \text{ h}$			
$t_{cont.} = 2 \text{ h}$				$t_{cont.} = 3 \text{ h}$				$t_{cont.} = 4 \text{ h}$			
<b>Dépense totale en éluant = 100 %</b>				<b>Dépense totale en éluant = 70 %</b>				<b>Dépense totale en éluant = 40 %</b>			

Les résultats du Tableau 1, sont en accord avec les résultats obtenues avec des doses croissantes de SML-BM sur les cinétiques de désorption : Les taux de désorption à l'étape 1 sont toujours plus faibles quand le volume de la fraction utilisée diminue (C'est-à-dire lorsque la dose augmente). Par ailleurs, le Tableau 1, montre que pour une même expérience, le taux de désorption partiel observé à une étape est d'autant plus faible que l'étape est située en dernier : cela justifie de ne pas continuer la désorption au-delà d'un certain nombre d'étapes. Cette décision peut être prise pour un seuil minimal de taux de désorption franchi :  $\leq 2 \%$  par exemple.

Lorsque le volume de 1 L est divisé en cinq parties de 0,2 L chacune, la régénération répétitive est "contre-productive" : en effet le volume total de l'éluant a été consommé, et le temps dépensé est supérieur à celui écoulé pour le même

rendement en opération continu. Cela signifie que si l'objectif est de réaliser 67 % de désorption alors, il est plus intéressant de travailler directement sur 1 L d'éluant et d'arrêter l'opération au bout de 2 h. L'objectif est plutôt de se rapprocher du taux de désorption observé en opération continue lors de l'étude de la cinétique de désorption (91 %).

Lorsque le volume initialement disponible de 1 L est divisé en 10 fractions de 0,1 L chacune, le volume global dépensé est de 0,7 L soit 70 % du volume disponible et le rendement de la désorption est amélioré de 67 à 73 % ; cependant le temps de désorption en discontinu est plus grand que le temps en opération continue, avec le même rendement.

Lorsque le volume initialement disponible est divisé en 20 fractions de 0,05 L chacune, la dépense globale en solvant est de 0,4 L, soit 40 % seulement du volume disponible. Cette faible dépense est accompagnée d'une amélioration du taux de désorption allant de 73 à 77 % ; de plus le temps des opérations en discontinu, n'est plus supérieur à celui de l'opération en continu (qui consomme le litre complet d'éluant).

Ainsi, lorsque les fractions de volumes sont de plus en plus faibles, le volume utile d'éluant est de plus en plus faible et les taux réalisés de désorption sont de plus en plus élevés. Ces résultats positifs de gain de quantités d'éluants sont encourageants pour des mises au point d'opération de désorption en colonne .

### **5. Réutilisations des chardons désorbés**

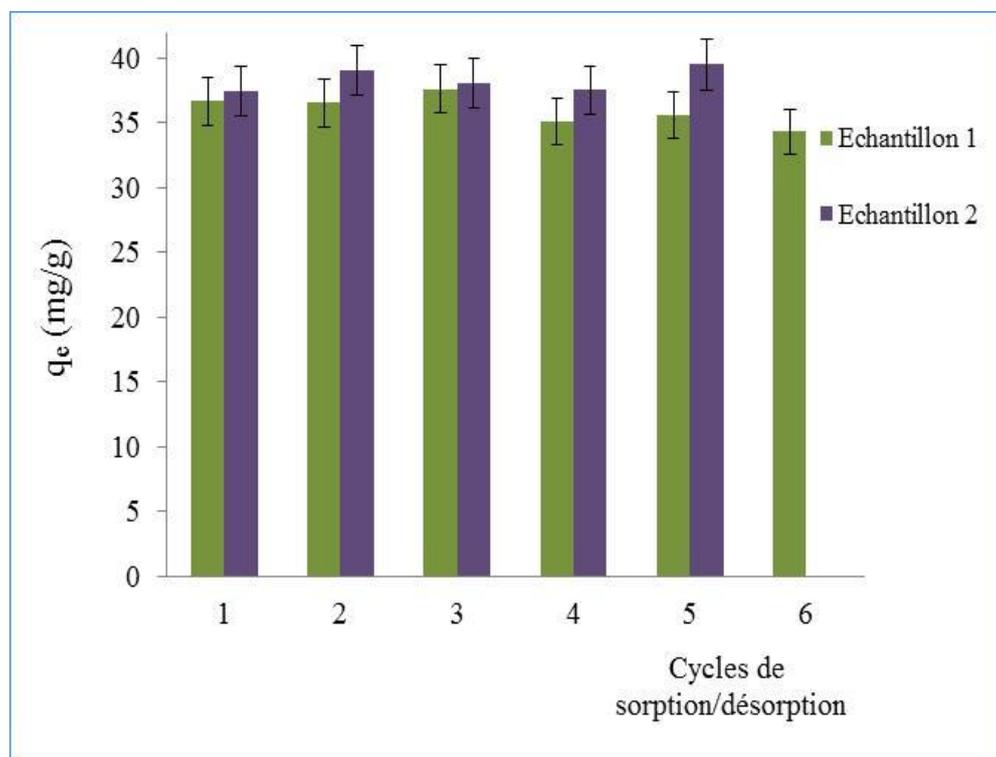
L'optimisation sur les cycles de sorption suivie de désorption a été conduite sur sept échantillons différents. Chaque échantillon de 1g de SML, préalablement chargé (jusqu'à l'équilibre) de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, pH naturel et à 25 °C), est récupéré quantitativement après désorption en opération continue ou discontinue. Avant d'être réutilisé comme sorbant, chaque échantillon est lavé en vue de le libérer de tout reste d'acide résultant de la désorption. Le lavage à la fois "réfléchi et arbitraire" est le suivant :

- Rinçages (plusieurs fois avec petites quantités d'eau distillée ; jusqu'à obtenir pH des filtrats de rinçage voisin ou égal à celui de l'eau distillée utilisée).
- Mise au contact de 200 mL d'eau distillée à 25 °C pendant 3 h sous 400 rpm d'agitation. Le filtrat obtenu se révèle acide ; et le sorbant est ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à obtention de pH égal ou voisin de celui de l'eau distillée sur les filtrats de rinçage. Une opération nouvelle de sorption peut être alors reconduite.

Lorsque, dans l'optique de gain de temps, les rinçages, ont approché le pH de l'eau distillée sur les filtrats de rinçage, sans l'obtenir véritablement, la capacité

totale de sorption s'est trouvée réduite (18-20 %), probablement en raison de quantité résiduelle d'acide dans les structures complexes des tiges de chardons.

Deux échantillons ont fait l'objet de rinçages poussés à l'eau distillée après la désorption. L'un d'eux a fait l'objet de cinq cycles d'utilisation avec conservation de performances de sorption ("sa fin de vie" a été causée par la cassure du verre fritté), le second a été utilisé six fois sans altération significative de sa capacité de sorption. L'historique de la Figure 4 reporte les variations de quantités spécifiques sorbées de BM, en fonction des cycles de régénération, pour les deux échantillons susmentionnés.



**Figure 4** : Stabilité des performances de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel,) sur 1 g de SML ( $d_p : 0,630 - 2$  mm), après plusieurs cycles de régénération.

Ces résultats sur les tiges de chardons - prouvant leur réutilisation possible au moins cinq fois, sans perte de masse ni de capacité de sorption – sont largement meilleurs que ceux rapportés par Djilali et al. (2016) avec 32% de perte sur le taux de désorption de colorants basiques, dès le premier cycle de réutilisation de sciures de bois. Igherane et al. (2014), signalent une perte de masse de 9 % accompagnée de chute de capacité de sorption au bout de trois utilisations successives de chitosanes greffés dans l'élimination de cuivre : ils attribuent ces pertes de performances à la biodégradabilité du sorbant. Kysas et al. (2013) signalent des chutes de capacités de

sorption de produits pharmaceutiques sur des chitosanes, dès la première réutilisation et les attribuent aux amplitudes de pH entre les opérations de sorption et de régénération, néfastes pour le chitosane.

## **6. Perspectives finales pour le sorbant chargé**

La régénération du sorbant SML est possible par désorption dans HCl  $10^{-2}$  N, les quantités de cet éluant pouvant être minimisées au moins à hauteur de 60 %. Le sorbant régénéré peut se réutiliser au moins cinq fois sans recul de performances. Ce recyclage solutionne la gestion du sorbant chargé, durant les cinq utilisations possibles minimales, à condition toutefois, que les régénérations soient économiquement plus rentables que l'acquisition du sorbant apprêté lui-même. Aussi intéressant que soit le recyclage par désorption, il demeure évidemment limité par la répétabilité impossible à l'infini. Cependant, malgré la nature organique du sorbant et du polluant envisagé dans cette étude, l'issue de l'incinération - avec des retombées environnementales néfastes – ne constitue pas de fatalité :

➤ En effet, si les traitements biologiques ne sont pas adaptés à la décoloration de grands volumes d'effluents, les sorbants lignocellulosiques chargés de colorants, peuvent par contre être biodégradés par fermentation à l'état solide, avec possibilité d'utiliser les résidus fermentés comme amendements pour les sols (Nigam et al., 2000).

➤ Mieux peut être, Chen et al. (2014), proposent un nouveau procédé de fermentation à l'état solide pour la conversion de tiges de sorghum en bioéthanol. Leurs rendements sont d'autant meilleurs, que les particules de sorghum sont petites. Cette technologie ne serait pas inintéressante à adapter aux tiges de chardons chargées de bleu de méthylène, déjà disponibles sous forme de fines particules.

➤ Une deuxième vie possible pour les tiges de chardons chargées de colorant, serait une nouvelle utilisation comme sorbant d'ions métalliques en solution, grâce aux possibilités de chélation offertes par le colorant (Asadi et al., 2008).

## Références bibliographiques

- Acemioglu, B. (2004). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* **274**, 371–379.
- Asadi, F., Shariatmadari, H., Mirghaffari, N. (2008). Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 451–458.
- Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S., Dutta, S. (2012). Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal* **181–182**, 289–299.
- Chen, H., Zhao, J. (2009). Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgate. *Adsorption* **15**, 381–389.
- Chen, H., Zhao, J., Dai, G., (2011). Silkworm exuviae. A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1320-1327.
- Chen, H.Z., Liu, Z.H., Dai, S.H., 2014. A novel solid state fermentation coupled with gas stripping enhancing the sweet sorghum stalk conversion performance for bioethanol. *Biotechnology for Biofuels* **7**, 53-65.
- Djilali, Y., Elandaloussi, E.H., Aziz, A., De Menorval, L.C. (2016). Alkaline treatment of timber sawdust: a straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society* **20**, S241–S249.
- Igberase, E., Osifo, P., Ofomaja, A. (2014). The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 362–369.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K., Lambropoulou, D.A., Bikiaris, D.N. (2013). Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **222**, 248–258.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M. (2006). Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **278**, 175–187.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues *Bioresource Technology* **72**, 219 - 226.
- Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. (2001). Technical note, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management* **21**, 105-110.

- Yu, J.X., Chi, R.A., Guo, J., Zhang, Y.F., Xu, Z.G., Xiao C.Q. (2012). Desorption and photodegradation of methylene blue from modified sugarcane bagasse surface by acid TiO<sub>2</sub> hydrosol. *Applied Surface Science* **258**, 4085–4090.
- Zhuang, X., Wan, Y., Feng, C., Shen, Y., Zhao, D. (2009). Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons. *Chemistry of Materials* **21**, 706–716.

## **CHAPITRE VI**

### **CHARDONS TRAITÉS**

Ce chapitre décrit un ensemble de traitements chimiques effectués sur le sorbant à l'état brut défini au Chapitre II. Ces traitements dont le but est l'amélioration des performances de sorption des chardons vis-à-vis du bleu de méthylène, sont faits préalablement à toute sorption. Les capacités des différents matériaux isolés, sont ensuite évaluées grâce au suivi des cinétiques de sorption menées sur la solution typique de BM à décolorer ( $C_0 = 100$  mg/L) : le meilleur traitement est ainsi désigné. La seconde partie du chapitre est réservée aux caractérisations physico-chimiques des matériaux améliorés. Le stade expérimental suivant étudie l'influence de la concentration initiale du colorant sur la cinétique de sorption, puis les équilibres de sorption sur les produits sélectionnés. Enfin, les différents modèles testés dans le cas de SML sont ajustés aux données expérimentales de cinétique et d'équilibres de sorption.

#### **A) Résultats expérimentaux**

##### **1. Introduction**

Les sorbants déchets lignocellulosiques peuvent constituer une alternative - économiquement attractive - aux charbons actifs coûteux et dont la régénération est aussi coûteuse. Cependant ces produits low-cost n'affichent pas toujours les grandes performances de fixation caractéristiques des charbons conventionnels. Des traitements chimiques, plus ou moins simples, sont ainsi envisagés pour améliorer les capacités de sorption de ces déchets. Des traitements aux acides, bases et sels, minéraux ont fait l'objet de divers travaux publiés ((Janos et al., 2009), (Liu et al., 2012)). Siroky et al. (2011) étudient l'amélioration de capacité de sorption de colorant par le lyocell traité à la soude et l'envisagent sous l'angle de variation de morphologie et de taille des polymères de cellulose. Des manipulations plus poussées comme le greffage de groupements fonctionnels, ont été proposées (Lazaridis et al., 2007). Dans les travaux qui font l'objet de cette thèse, les traitements chimiques élémentaires aux acides et bases minéraux ont été choisis, d'une part pour leur faisabilité avec les moyens disponibles, et d'autre part pour rester les plus fidèles possibles à l'objectif de mise au point de produit low-cost à minimum d'impact environnemental : dans les traitements testés, nous nous sommes imposé de réduire au mieux, les concentrations d'acides et de NaOH. Le Tableau 1 reporte les remarques essentielles spécifiques aux traitements chimiques du sorbant ; le mode opératoire global étant décrit au Chapitre II.

Tableau 1 : Principales remarques sur les opérations de traitement du sorbant à l'état brut, par diverses solutions.

Agents de modification		Observations ↓	Pertes de masse en fin de traitement. ↘
HCl	10 <sup>-1</sup> N et 1 N	Couleur jaune claire du filtrat après 4 h de contact. Disparition de coloration après 1 <sup>er</sup> rinçage. Le pH augmente graduellement avec le nombre de rinçages. Le pH de l'eau distillée est retrouvé à partir du 5 <sup>ème</sup> rinçage. (Ces résultats sont communs aux 2 concentrations).	2 %
HNO <sub>3</sub>		Coloration jaune du filtrat (~ la même aux 2 concentrations) après 4 h de contact et le sorbant a pris une teinte rosée (plus importante dans le cas de 1 N). Les filtrats de rinçage sont incolores au-delà du 3 <sup>ème</sup> rinçage, pour les 2 concentrations ; mais le pH se stabilise à ~ 5, entre le 8 <sup>ème</sup> et le 10 <sup>ème</sup> rinçage, dans le cas 1 N.	2 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		~ pas de coloration ni turbidité dans le filtrat après 4 h de contact, pour les 2 concentrations ; mais dans le cas 1N, le pH augmente lentement avec le nombre de rinçages : Celui de l'eau distillée est obtenue après 10 rinçages.	23 % et 30 %
Acide citrique		~ pas de coloration ni turbidité dans le filtrat après 4 h de contact. Le pH augmente graduellement, celui de l'eau distillée est obtenu après 6 rinçages. (Ces résultats sont communs aux 2 concentrations).	12 % et 16 %
NaOH 10 <sup>-1</sup> N		Coloration jaune-marron et turbidité du filtrat après 4 h de contact. La coloration des filtrats de rinçage diminue avec le nombre de rinçage et disparaît au 5 <sup>ème</sup> . Le pH se stabilise vers 9,6 entre 5 <sup>ème</sup> et 6 <sup>ème</sup> rinçage. 17 rinçages sont nécessaires pour atteindre le pH de l'eau distillée.	12 %
NaOH 10 <sup>-2</sup> N		Coloration et turbidité du filtrat après 4 h de contact ont diminué (par rapport à traitement avec NaOH 10 <sup>-1</sup> N). Le 4 <sup>ème</sup> filtrat de rinçage est incolore et le pH se stabilise à ~8 entre 4 <sup>ème</sup> et 5 <sup>ème</sup> rinçage.	
NaOH 10 <sup>-3</sup> N		Coloration et turbidité du filtrat après 4 h de contact ont diminué (par rapport à traitement avec NaOH 10 <sup>-2</sup> N). Le 3 <sup>ème</sup> filtrat de rinçage est incolore et le pH se stabilise à ~8.6 entre 6 <sup>ème</sup> et 7 <sup>ème</sup> rinçage.	

## **2. Traitements aux acides**

Les traitements aux acides du sorbant à l'état brut, ont été opérés d'abord avec la concentration 0,1 N. La capacité de sorption de chaque matériau obtenu, a été évaluée (au moins en double). Pour cela, 1 g de chaque matériau ( $d_p$  entre 0,630 et 2 mm) est agité à 400 rpm dans 1 L de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, pH naturel,  $T = 25$  °C). Des prises d'essais après 22 h de mise en contact puis au-delà, ont montré des quantités fixées invariables, synonymes d'équilibre. Toutes les capacités se sont révélées inférieures à celle relative à SML (produit lavé à l'eau distillée). Les valeurs de ces capacités sont comprises entre 22 et 26 mg/g contre 37 mg/g pour SML. Cette chute de performance (avec absence d'impact de type corrosif sur le matériau) pouvant s'interpréter par une fixation compétitive de protons, nous avons tenté une "modification" plus soutenue des chardons en opérant avec des acides 1 N ; ces traitements sont suivis de lavages répétés à l'eau distillée.

Le Tableau 1 montre que les traitements aux acides citrique et sulfurique occasionnent les pertes de masses les plus importantes, tandis que l'acide nitrique donnerait le changement qualitatif le plus visible des chardons. L'élimination d'acide plus ou moins piégé à l'intérieur du sorbant traité, est relativement aisée et se fait sans distinction de la nature de l'acide, pour la concentration de  $10^{-1}$  N. L'acquisition du pH de l'eau distillée, dans les filtrats de rinçages, reste aisée sur HCl 1N et l'acide citrique 1 N, mais devient plus laborieuse sur  $H_2SO_4$  1 N. Pour éviter de grandes dépenses en eau distillée, dans le cas de  $HNO_3$  1N, il y a stabilisation seulement du pH de dernier rinçage à valeur approchant celle de l'eau distillée.

## **3. Traitements à la soude**

Trois concentrations de soude ont été considérées et ont conduit chacune à observer un certain nombre de rinçages post-traitement (Tableau 1). Le premier traitement réalisé a été celui relatif à NaOH  $10^{-1}$  N. Des tests de sorption à 25 °C, avec 1 g de chacun des produits rincés dix-sept fois ou six fois seulement ( $d_p$  entre 0,630 et 2 mm) dans 1 L de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, pH naturel et sous agitation constante de 400 rpm), ont conduit après quelques sept heures de contact à une décoloration à hauteur de  $\sim 85$  % ; ce taux a ensuite atteint les 90 %. Les traitements relatifs à NaOH  $10^{-2}$  N et  $10^{-3}$  N ont été faits dans une seconde étape pour tenter de réduire les quantités de soude ; hélas en vain.

## **4. Sélection des meilleurs sorbants traités**

Le choix des meilleurs sorbants a été fait par comparaison des capacités de sorption de chacun des sorbants modifiés dans une solution de BM à 100 mg/L. Pour cela et selon le mode opératoire décrit au chapitre II, des études cinétiques ont eu lieu à 25 °C avec agitation constante de 400 rpm et ont considéré 1 g de sorbant modifié ( $d_p$  entre 0,630 et 2 mm), au contact d'1 L de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, pH

naturel). Les sorbants modifiés considérés sont tous les sorbants modifiés à la soude (soit un total de 4 : deux sorbants obtenus dans les traitements avec NaOH  $10^{-2}$  N et  $10^{-3}$  N, auxquels s'ajoutent deux sorbants obtenus avec NaOH  $10^{-1}$  N et ayant subi 6 ou 17 rinçages), de même que chacun des produits obtenus avec chaque traitement d'acide 1 N et le produit relatif au traitement avec HCl 0,1 N.

#### 4.1. Cinétiques de sorption sur les solides traités aux acides

La Figure 1 reporte les cinétiques de sorption relatives aux sorbants modifiés aux acides ; elle reporte en outre la cinétique de sorption relative à SML dans les mêmes conditions mais à pH initial = 4.

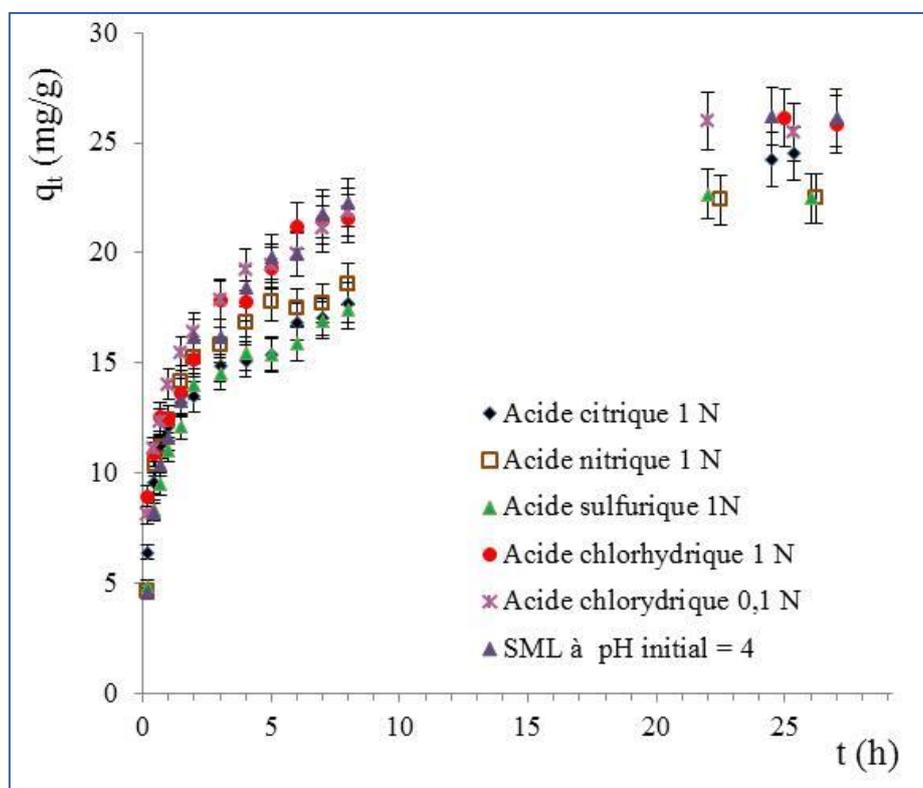


Figure 1 : Effet de l'acide utilisé dans le traitement préalable du sorbant, sur la cinétique de sorption de BM ( $V = 1$  L,  $C_0 = 100$  mg/L, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de sorbant traité ( $d_p : 0,630 - 2$  mm).

La sorption de BM sur chacun des matériaux modifiés aux acides, se fait simultanément avec une décroissance graduelle de pH entre  $\sim 4,4$  et  $\sim 3,9$ . Si cette chute de 0,5 unités de pH depuis la mise en contact sorbant-solution et jusqu'à l'équilibre de sorption, provenait d'ions  $H_3O^+$  libérés, elle trouverait alors explication dans une quantité d'acide piégée dans le sorbant au cours de la modification. Cette quantité resterait indépendante de la nature et de la concentration de l'acide utilisé.

Les valeurs de  $q_e$  révélées par la Figure 1, pour les matériaux traités aux acides 1 N, recourent les valeurs obtenues dans les mêmes conditions pour les matériaux traités aux solutions acides 0,1 N (cf. Paragraphe 2). Par ailleurs ces valeurs sont confondues pour les acides nitrique et sulfurique : valeurs les plus faibles. L'acide citrique donne une capacité à peine meilleure et est suivi de peu par l'acide chlorhydrique. Ainsi, les deux produits traités avec HCl donnent des courbes  $q_t = f(t)$ , accusant le recul de sorption le moins important. De plus, ces courbes sont confondues avec celle relative à SML mais à pH initial ajusté à 4, au moyen de HCl. Mais bien que les évolutions de pH concomitantes à la sorption, se fassent en sens inverses, il n'est pas inintéressant de noter qu'elles vont chacune vers un nivellement de pH à l'équilibre. À la lumière de ces observations, il apparaît que l'utilisation de l'acide s'accompagne d'un recul de sorption :

- i. Dans le cas de traitement préalable à la sorption : recul indépendant de la concentration de l'acide. Mais recul plus important dans l'ordre suivant des acides : chlorhydrique < citrique < nitrique ~ sulfurique. .
- ii. Dans l'ajustement du pH initial de sorption.

Un tel recul de performances, est en accord avec celui constaté lors de la régénération de SML-BM en milieu acide lorsque les rinçages à l'eau distillée sont restreints (cf. Paragraphe 5 du Chapitre V) ; toutefois si le recul inhérent au milieu acide, peut être évité, l'amélioration de la sorption ne peut plus être conçue dans une optique de modification du sorbant par les acides.

#### **4.2. Cinétiques de sorption sur les solides traités à la soude**

La Figure 2 reporte les cinétiques de sorption relatives aux sorbants traités à l'aide de solutions de soude de différentes concentrations et ayant subi des rinçages appropriés ; il en ressort que les performances de sorption s'améliorent considérablement avec l'augmentation de concentration de la solution de soude. Les deux produits sorbants obtenus après traitement à la soude 0,1 N, affichent les valeurs  $q_e$  les plus fortes et pratiquement confondues, donnant ainsi l'avantage au produit avec 6 rinçages sur celui avec 17 rinçages, en raison d'économie conséquente sur l'eau distillée (consommation et énergie de production de cette eau) et sur les temps d'opérations. Par égard pour l'environnement, nous avons décidé de ne pas opérer à des concentrations de soude au-delà de 0,1 N.

La sorption de BM sur chacun des sorbants obtenus après traitement à la soude, s'est accompagnée d'augmentation de pH, sauf dans le cas du produit traité à la soude  $10^{-1}$  N et rincé dix-sept fois. La sorption sur ce produit se fait au premiers temps avec élévation des valeurs de pH, les valeurs diminuent ensuite et atteignent un palier. Celui-ci présente une valeur de pH supérieure à la valeur initiale avant toute sorption. Ces variations de pH sont reportées sur la Figure 3.

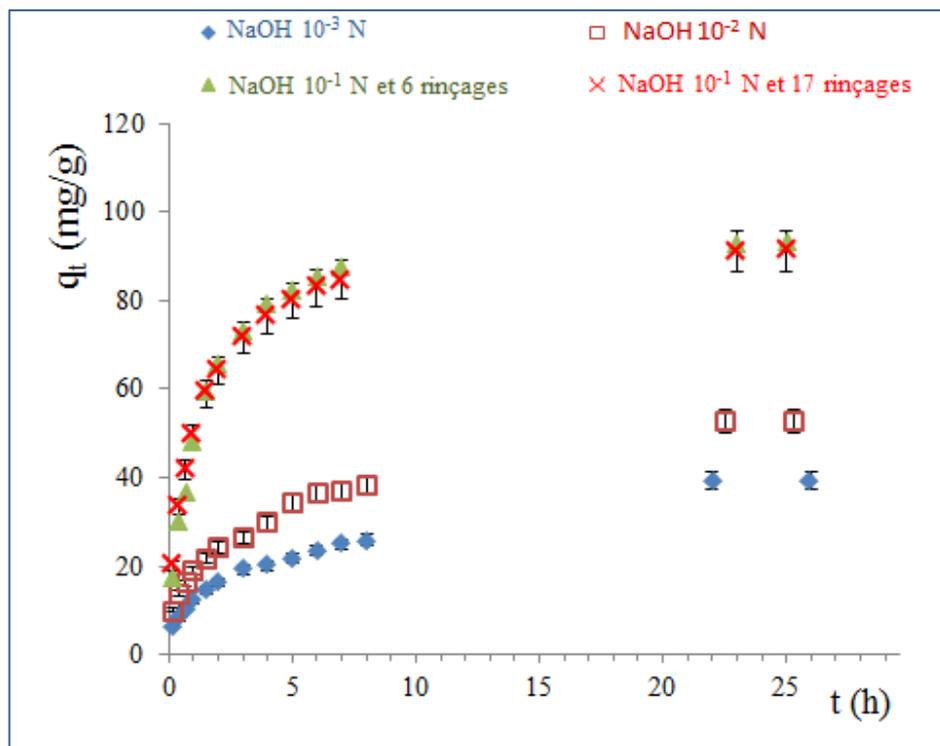


Figure 2 : Effet de la concentration de la soude utilisée dans le traitement préalable du sorbant, sur la cinétique de sorption de BM ( $V = 1 \text{ L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , pH naturel,  $T = 25 \text{ °C}$ ) sur 1 g de sorbant traité ( $d_p : 0,630 - 2 \text{ mm}$ ).

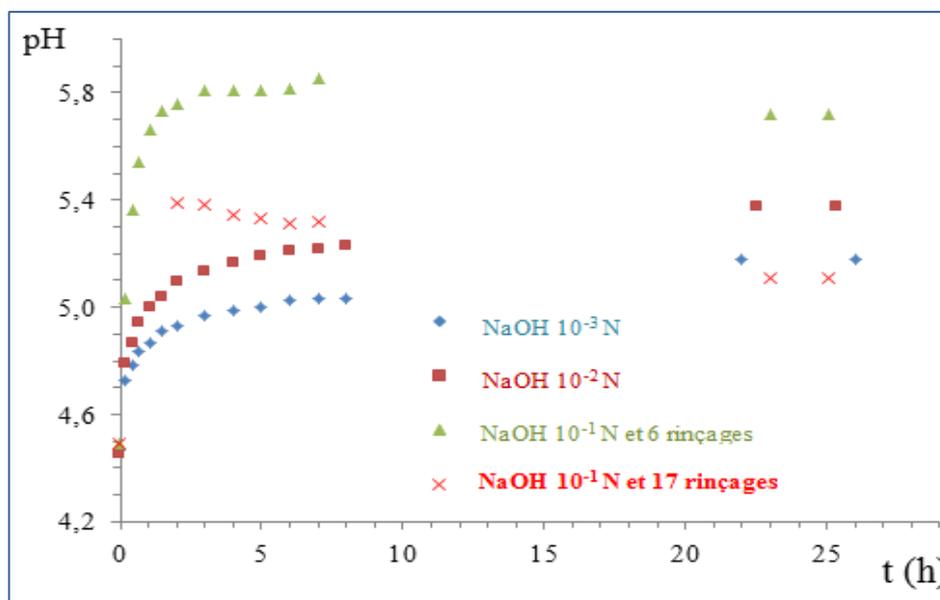


Figure 3 : Effet de la concentration de la soude utilisée dans le traitement préalable du sorbant, sur les variations de pH pendant la sorption de BM ( $V = 1 \text{ L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , pH naturel,  $T = 25 \text{ °C}$ ) sur 1 g de sorbant traité ( $d_p : 0,630 - 2 \text{ mm}$ ).

Globalement, tous les matériaux traités à la soude donnent des augmentations de pH entre la mise en contact et l'équilibre de sorption. Ces augmentations de pH peuvent être attribuées à un résidu de soude "piégée" sur les sorbants pendant les traitements et seraient alors en harmonie avec les concentrations de solutions de soude utilisées et les pH stables observés sur les derniers filtrats de rinçages (Voir tableau 1). De plus le produit rincé dix-sept fois libèrerait rapidement une quantité de soude (responsable de l'augmentation de pH) plus grande que celle des produits relatifs à la soude  $10^{-3}$  N et  $10^{-2}$  N ; cette libération terminée, le processus de sorption se continue avec diminution de pH semblable à celles enregistrées avec SML en milieu pH initial supérieur à 5.

Les solutions de BM à 100 mg/L constituent une référence moyenne pour les tests de décoloration dans la littérature (cf. Paragraphe 4 du Chapitre III), car elles schématisent l'ordre de grandeur des concentrations ciblées dans la décoloration par la sorption sur des produits low-cost. L'histogramme de la Figure 4 permet de dresser un bilan à 25 °C, des meilleures performances de décoloration obtenues sur ce type de solution, en utilisant les tiges de chardons ; les doses de sorbant et la granulométrie étant toujours respectivement, de 1 g/L et de 0,630 à 2 mm.

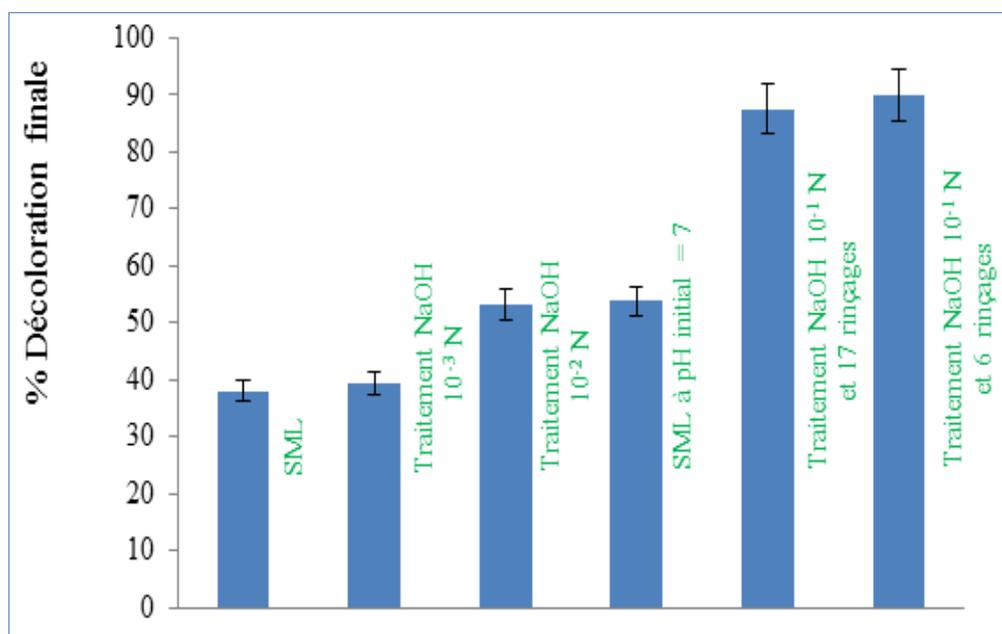


Figure 4 : Pourcentages de décoloration à l'équilibre de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $V = 1$  L), sur 1 g de divers sorbants ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) issus des tiges de chardons.

Cet histogramme montre que le traitement à la soude  $10^{-3}$  N, n'induit aucune amélioration notable de la sorption obtenue après un traitement à rejets sans danger pour l'environnement, c'est-à-dire traitement à l'eau distillée. De même, le traitement

à la soude  $10^{-2}$  N, donne un résultat de décoloration égal à celui moins contraignant, obtenu avec simple correction du pH initial mais en opérant avec SML. Le traitement à la soude  $10^{-1}$  N, fournit le sorbant le plus performant avec un pourcentage de décoloration supérieur à 90 % ; cette performance n'est pas impactée par la rigueur des opérations finales de rinçages lors de la préparation des produits sorbants.

À la lumière de ce qui précède, seuls les produits issus du traitement à la soude  $10^{-1}$  N sont retenus comme matériaux modifiés intéressants. Dans la suite du texte, les produits rincés six fois et dix-sept fois sont respectivement désignés par SMLOH1 et SMLOH2.

### 5. Effet de la concentration initiale de BM sur la cinétique de sorption par SMLOH1

L'effet de  $C_0$  sur la cinétique de sorption à  $25\text{ °C}$  de BM sur SMLOH1 a pour but de s'assurer des temps nécessaires à l'établissement de l'équilibre de sorption. Les concentrations initiales de 80 et 300 mg/L, complètent l'étude préalable disponible pour 100 mg/L. les variations de  $q_t$  en fonction du temps pour les trois concentrations initiales sont reportés sur le diagramme de la Figure 5.

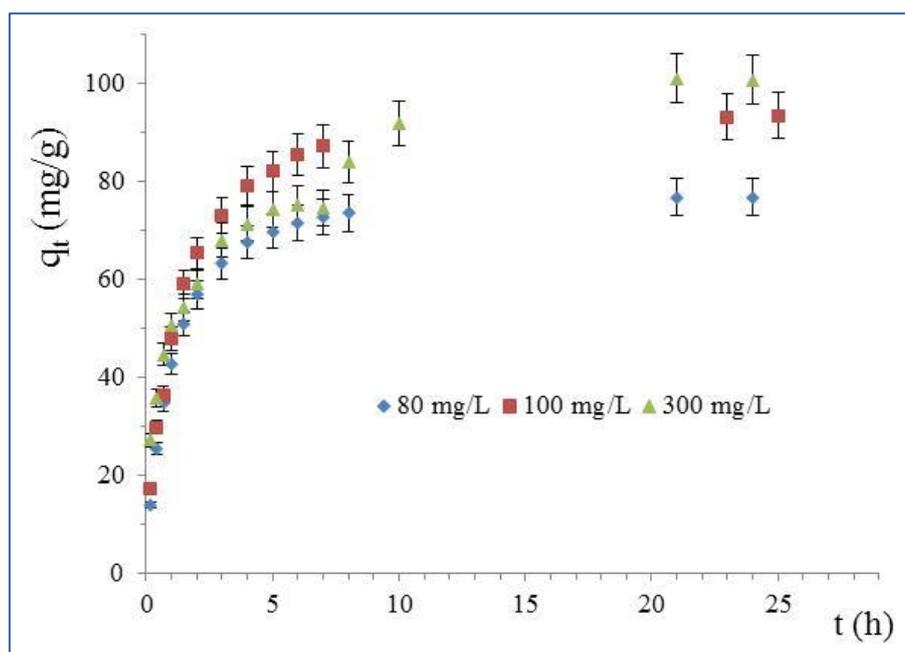


Figure 5 : Effet de  $C_0$  sur la cinétique de sorption de BM ( $V = 1\text{ L}$ ,  $\text{pH} = \text{naturel}$ ,  $T = 25\text{ °C}$ ) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630\text{-}2\text{ mm}$ ).

Comme les cinétiques de sorption du couple SML/BM, les cinétiques de sorption du couple SMLOH1/BM, investies sous l'angle de l'effet de concentration initiales, distinguent les allures de courbes  $q_t = f(t)$  pour des solutions peu concentrées et pour des solutions plus riches en BM. La sorption se fait toujours

rapidement aux premiers temps et ralentit graduellement pour atteindre l'équilibre de sorption-désorption qui renseigne sur la capacité de sorption dans les conditions de l'expérience ; toutefois lorsque la solution de BM est de concentration importante le palier final de l'équilibre est précédé d'un pseudo-palier. Ce pseudo palier se situe entre quatre heures et sept heures (depuis la mise en contact du sorbant avec la solution), dans le cas de SMLOH1, contre un pseudo-palier plus tardif et plus large pour SML (plage de temps entre 8 - 9 h et jusqu'à 14 h pour SML). La Figure 5 montre que le temps d'équilibre se situe vers 9 à 10 heures pour les concentrations initiales de 80 et 100 mg/L et ne devrait pas dépasser les 12 à 13 heures dans le cas de la 300 mg/L.

Aux trois concentrations étudiées, la sorption est accompagnée d'augmentation de pH suivie de stagnation à partir de 2 à 3 h depuis la mise en contact de SMLOH1 avec la solution de BM (Figure 6).

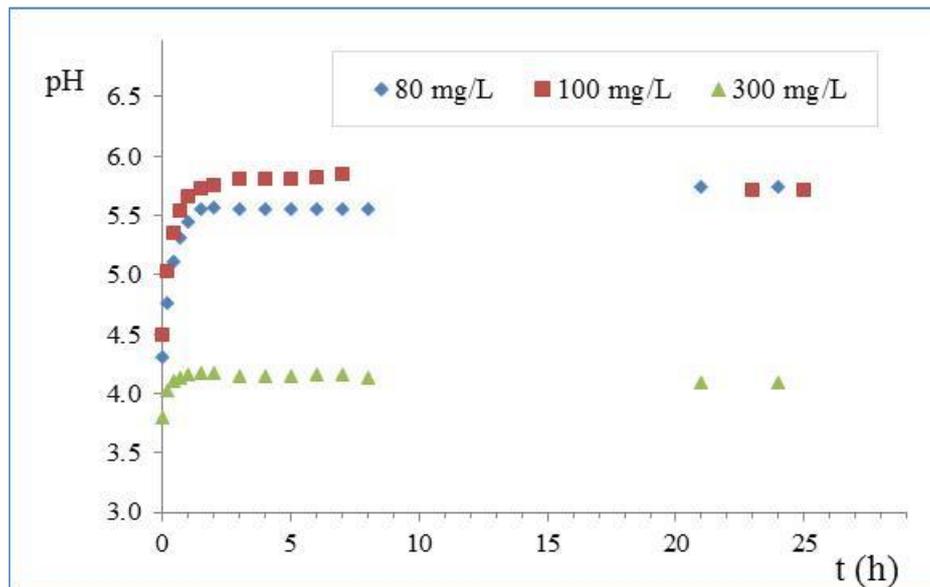


Figure 6 : Effet de  $C_0$  sur l'évolution du pH pendant la sorption de BM ( $V = 1$  L, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630 - 2$  mm).

## 6. Isothermes de sorption de BM sur SMLOH1 et SMLOH2

Les isothermes à 25 °C de sorption de BM sur SMLOH1 et SMLOH2, ont été obtenues en respectant le mode opératoire relatif aux expériences correspondantes, décrit au Chapitre II. Ce mode opératoire exploite notamment, les lectures d'absorbances révélatrices des concentrations résiduelles des solutions de BM en équilibre de sorption-désorption avec SMLOH1 ou SMLOH2. De telles lectures doivent se faire au-delà du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ; ce temps a été estimé au maximum, vers les 13 h pour le sorbant SMLOH1 et les

lectures se sont faites après 30 h de contact sous agitation, pour les deux sorbants. Conformément à nos attentes dictées par la similitude des deux sorbants, aucune évolution notable n'a été observée après 72 h pour SMLOH2. La Figure 7 reporte sur un même diagramme les isothermes à 25 °C de sorption de BM sur SMLOH1 et SMLOH2. Cette figure montre que :

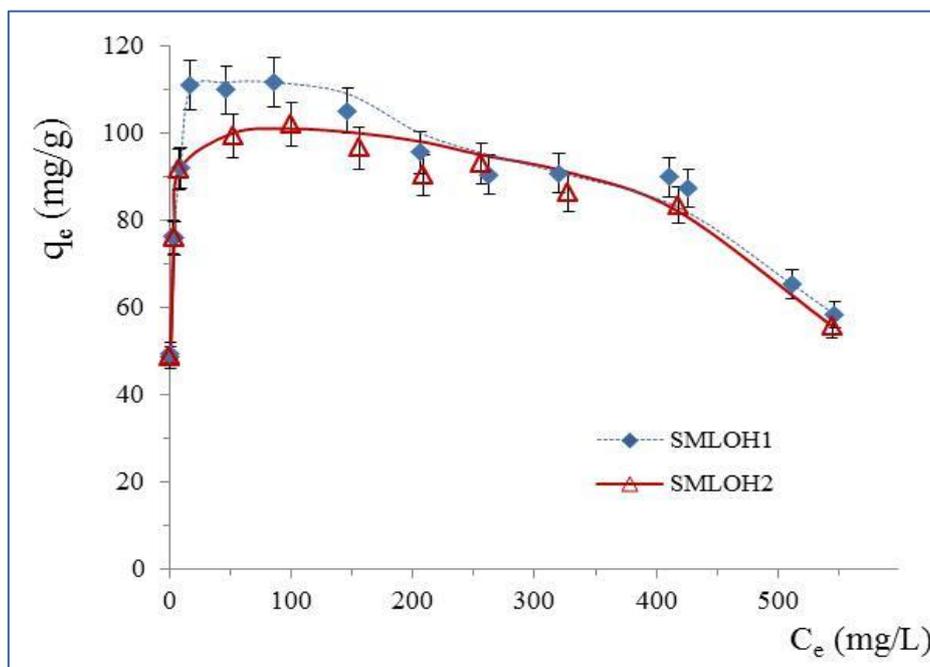


Figure 7 : Isothermes de sorption, de BM ( $V = 0,250$  L,  $C_0 =$  variable, pH naturel,  $T = 25$  °C) sur 0,250 g de SMLOH1 et SMLOH2 ( $d_p : 0,630$  mm - 2 mm) ; temps de contact = 30 h.

i. Les isothermes relatives à SMLOH1 et SMLOH2, sont pratiquement confondues et ne se distinguent l'une de l'autre, que pour la plage de concentrations résiduelles à l'équilibre comprises entre  $\sim 9$  mg/L et  $\sim 200$  mg/L. Dans ce domaine la branche de courbe relative à SMLOH1, est située au-dessus de la branche relative à SMLOH2 ; ainsi cette différence est logiquement induite par la seule différence des nombres de rinçages sur les deux produits (cf. Tableau 1).

ii. Les deux isothermes ont une branche confondue et presque verticale pour les valeurs faibles de  $C_e$ , révélant la décoloration presque totale de solutions de BM de faibles concentrations initiales.

iii. Dans le cas de SMLOH2, cette branche à pente fort élevée est suivie d'une branche caractérisée par une augmentation plus modérée de  $q_e$  lorsque  $C_e$  augmente au-delà de  $\sim 8$  mg/L ; un palier (plus ou moins avéré) - correspondant à la capacité maximale de sorption - est ensuite rapidement atteint dès  $\sim 50$  mg/L. Dans le cas de SMLOH1, la branche décrite en "ii", est directement suivie de palier étroit.

iv. Le palier (assez incurvé) relatif à SMLOH2, indique une capacité maximale vers 100 mg/g : 1,5 fois plus importante que la capacité maximale de SML. Le palier étroit relatif à SMLOH1 indique une capacité vers 112 mg/g, mais la largeur du palier est restreinte à la plage de concentrations à l'équilibre entre 10 et 150 mg/L, c'est-à-dire à des concentrations initiales allant de quelques 120 à 260 mg/L ; ce domaine est habituellement dédié à la décoloration par sorption sur des produits low-cost.

v. Aux valeurs plus élevées de concentration résiduelle à l'équilibre, correspond une branche finale décroissante ; cette dernière a été observée et commentée dans le cas de SML.

Ainsi et selon la classification établie par Giles et al. (1960), les isothermes de sorption du bleu de méthylène sur les sorbants issus de traitements à la soude déci-normale, ne peuvent plus être classées dans le type L, comme celles correspondantes à la sorption sur SML. Ces isothermes appartiennent au type Hmx (H pour "High affinity" et mx pour maxima) lorsque l'ensemble du domaine des concentrations étudiées, est considéré.

Le traitement des tiges de chardons à la soude déci-normale, permet d'améliorer la capacité de sorption. Les deux options de traitement envisagées conduisent à des résultats distingués lorsque les matériaux issus de ces deux traitements sont utilisés dans la plage de concentrations initiales entre 120 et 260 mg/L. Le nombre de rinçages (en fin de traitement basique du matériau à l'état brut) fait la différence entre les produits SMLOH1 et SMLOH2 et il reste logique d'attribuer la meilleure performance de SMLOH1 à une quantité de soude "piégée" dont la libération au cours du phénomène de sorption, favorise la sorption. Par suite, la capacité maximale est augmentée sur SMLOH1. Lorsque les quantités de BM sont plus importantes en solution, la quantité de soude piégée est insuffisante pour distinguer les performances des deux produits sorbants.

Globalement, le traitement des tiges de chardons à la soude déci-normale pendant 4 heures a permis d'améliorer la capacité maximale de sorption et d'obtenir une décoloration presque totale à la dose de 1 g/L sur une solution de BM initialement à 100 mg/L ; tandis que le traitement aux acides conduit à une régression de la sorption. Janos et al. (2009) multiplie la capacité maximale de sorption de BM par un facteur  $\sim 2,7$  en traitant des sciures de bois par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M pendant 24 h ; ces auteurs obtiennent également une régression de sorption après traitement du sorbant avec HCl 0,5 M. Deng et al. (2011) multiplie la capacité de sorption de BM sur des tiges de coton par les facteurs  $\sim 1,5$  et  $\sim 3,8$ , suite à leurs traitements respectifs avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrés. Vieira et al. (2012) réalisent une augmentation inférieure à 7 mg/g, après traitement thermique de tourteau de palmier à huile (déchet d'industrie de biodiesels). Senthil Kumar et al. (2014)

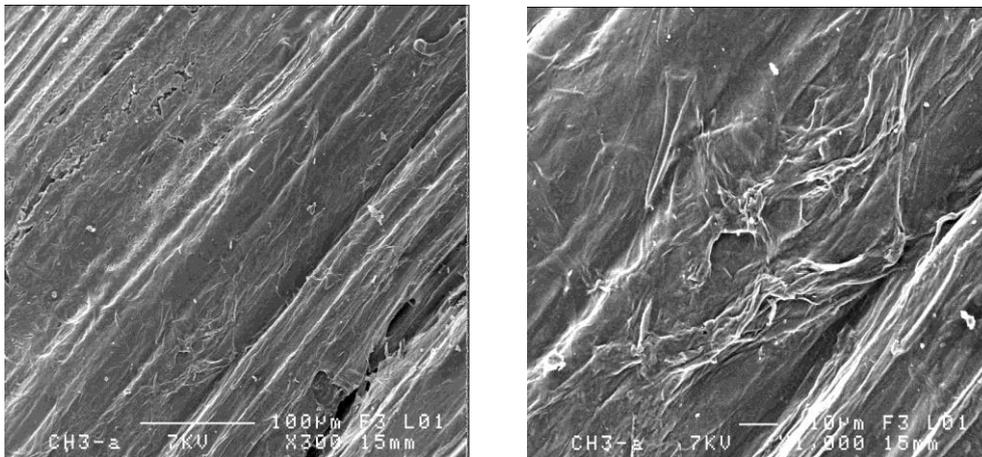
multiplie par un facteur 2,1 la capacité maximale de sorption de BM sur des graines de moutardes après manipulation dans l'acide sulfurique à 98 %. Le traitement avec la soude à 20 % (massique) et pendant une nuit, a permis à Djilali et al. (2016) de presque tripler la capacité de sorption de BM sur des sciures de bois en poudre. Ainsi, l'amélioration de capacité des tiges de chardons vis-à-vis du bleu de méthylène envisagée dans le présent travail, reste comparable à celles de travaux récents et présente le triple avantage de proposer à la fois un sorbant low-cost largement disponible, renouvelable et dont le traitement occasionne une moindre répercussion environnementale.

## 7. Caractérisations des sorbants traités

Les échantillons utilisés à cet effet, sont pris parmi les produits traités avec les divers agents à la concentration 0,1 N.

### 7.1. Observations au MEB des matériaux traités et commentaires

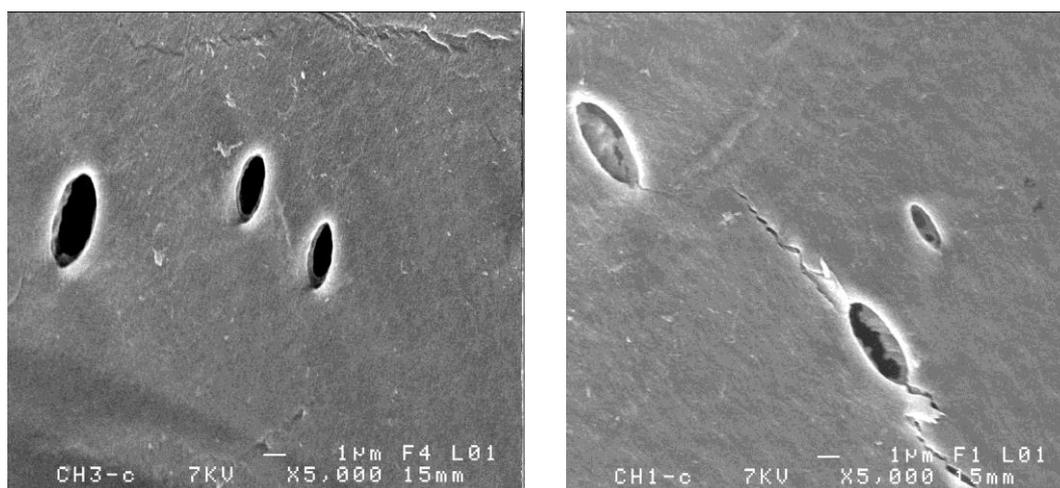
L'observation au MEB d'un échantillon de sorbant traité à l'acide chlorhydrique déci-normale (Photographie 1), montre que ce traitement conserve la structure fibreuse relative à SML ; la structure fibreuse a été conservée après chacun des traitements acides. Sur le produit traité à l'acide chlorhydrique, la surface apparaît recouverte d'une sorte de "voile fripé" avec des particules déposées en relief (Photographie 2). De tels dépôts en surface, ne seraient pas sans rapport avec la diminution de fixation de BM.



Photographies 1 et 2 : Images MEB respectives de sorbant traité avec HCl 0,1 N, à gauche (300 x) et à droite (1000 x).

L'observation d'un fragment de produit traité à l'acide chlorhydrique puis arrivé à l'équilibre de sorption dans une solution de BM à 100 mg/L, met en évidence les cavités qui restent béantes (Photographie 3) , tandis qu'elles sont largement obstruées sur un fragment SML-BM (Photographie 4).

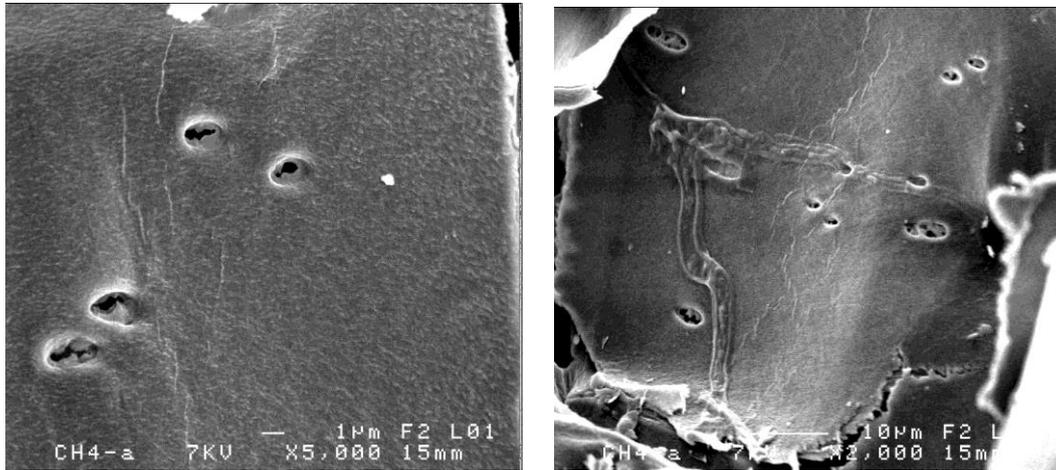
Les dépôts sur les surfaces visionnées, occasionnés par le traitement acide sont probablement dus à l'extraction de matière, depuis des tissus plus profonds. Dans le cas de traitement à l'acide citrique, les spectres ATR-FTIR ne signalent pas la présence d'acide citrique, tandis que dans le cas de traitement à l'acide sulfurique, le soufre n'est pas retrouvé par la méthode MEB-EDS. Ces dépôts sur les surfaces sont plus importants dans le cas de traitement avec l'acide citrique, que dans le cas de traitement à l'acide chlorhydrique : La Photographie 5 montre des ouvertures de cavités largement chevauchées par ces matières qui recouvrent les surfaces plates voisines d'une sorte d'enduit épais (et leur donne un aspect de peau de mouton tondue à ras) ; ces surfaces et cavités accueillent le bleu de méthylène sur SML! Le traitement à l'acide citrique se confirme plus néfaste que celui à l'acide chlorhydrique, en contribuant d'une part à un recul de sorption légèrement plus important, et d'autre part en promettant de fragiliser le sorbant avec l'apparition de colonies de champignons suite au traitement à l'acide citrique (Photographie 6). La colonisation par les champignons est également mise en évidence suite au traitement à l'acide sulfurique.



Photographies 3 et 4 : Images MEB respectives de sorbant traité à HCl 0,1 N et après sorption de BM (à gauche; 5000 x) et de SML-BM (à droite; 5000 x).

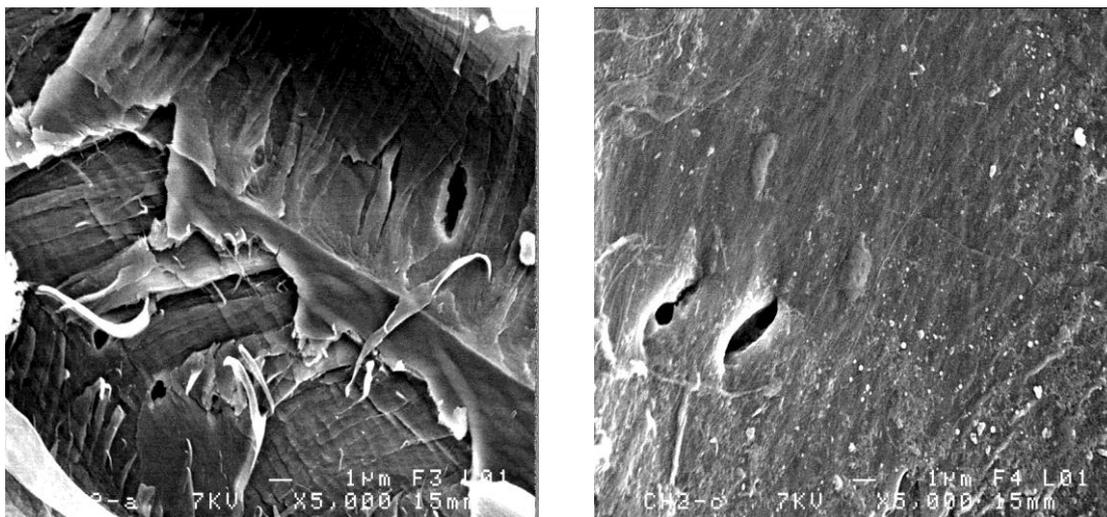
À l'opposé des traitements aux solutions acides, le traitement à la soude déci-normale provoque des déchirures sur les structures fibreuses, sans faire apparaître des dépôts en surface : la Photographie 7 montre des lambeaux de tissus échoués sur des surfaces de même type et les cavités restent largement ouvertes. La Photographie 8 prise sur un fragment traité à la soude déci-normale et arrivé à l'équilibre de sorption dans une solution de BM ( $C_0 = 100$  mg/L, montre des cavités plus ou moins rétrécies et les surfaces voisines plus rugueuses et chargées de gouttelettes de diverses formes. Ces surfaces plates semblent avoir fixé davantage de BM par rapport à SML ; leur disposition accrue à fixer des entités de BM ne

contredirait pas les temps d'équilibre de sorption-désorption devenus moins longs sur SMLOH1. Nos constats suite au traitement basique, recourent les assertions d'Asadi et al. (2008), concernant les fissures et érosions de tissus végétaux par la soude, rendant les lignines et les composants des parois cellulaires plus exposés et en faveur de meilleure sorption.



Photographie 5 et 6 : Images MEB respectives de sorbant traité à l'acide citrique 0,1 N, à gauche (5000 x) et à droite (2000 x).

Ainsi, les visualisations au MEB, ont permis de mieux comprendre la différence des résultats de sorption obtenus avec les matériaux traités aux solutions d'acides et de soude. Les solutions acides provoquent des dépôts de matière dont le résultat global contribue au recul de sorption. La soude déci-normale fragilise la structure fibreuse et accroît les possibilités de fixation sur des surfaces plus accessibles, vraisemblablement en modifiant leurs composants : cette hypothèse est confirmée par l'analyse ATR-FTIR.



Photographie 7 et 8 : Images MEB (5000 x) respectives de SMLOH1 et SMLOH1-BM.

## 7.2. Spectroscopie ATR-FTIR

Pour mieux comprendre l'influence du traitement basique sur le sorbant et par suite, sur l'amélioration de la sorption, la Figure 8 reproduit sur un même graphe les spectres ATR-FTIR des sorbants SML et SMLOH1, de même que les spectres de chacun des deux sorbants chargés de bleu de méthylène. Pour plus de lisibilité et en raison du peu de renseignements nouveaux par rapport à SML (avant et après sorption), la zone large de nombre d'onde comprise entre 4000 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  est omise sur les spectres présentés.

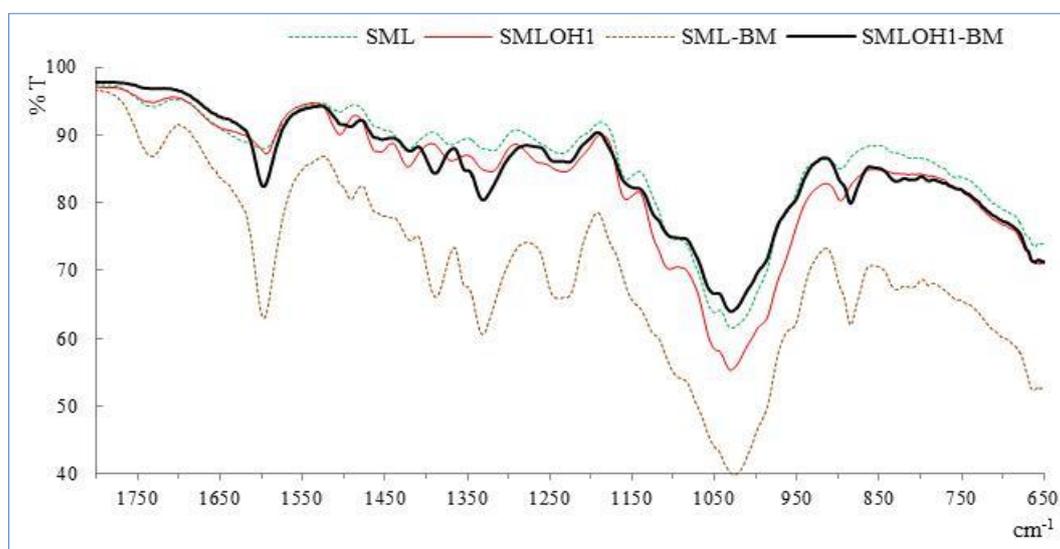


Figure 8 : Spectres ATR-FTIR de SML ET SMLOH1, avant et après sorption dans une solution de BM.

### 7.2.1. Spectre IR de SMLOH1

La Figure 8 montre que l'allure générale du spectre IR de SML est retrouvée sur le spectre de SMLOH1 ; toutefois, certaines modifications apparaissent :

- ✓ La bande caractéristique de lignine à 1505  $\text{cm}^{-1}$ , est d'intensité plus importante et son intensité est devenue moins faible devant celle, de la seconde bande caractéristique de lignine (et d'hémicellulose et/ou extraits), à 1594  $\text{cm}^{-1}$ . Cela signifie que le contenu en lignine est plus important, après traitement basique (Hémicelluloses et/ou extractibles davantage entraînés dans la phase aqueuse basique, que les lignines). Cette augmentation en lignine s'accompagne de l'émergence nette de bande vers 1464-1455  $\text{cm}^{-1}$  (épaulement avant traitement). De même, l'épaulement (lignine) vers 1260  $\text{cm}^{-1}$  (avant traitement) se précise mieux en bande 1265-1260  $\text{cm}^{-1}$ . L'appauvrissement en hémicelluloses et/ou extractibles, suite au traitement basique est signalé par Asadi et al. (2008).

- ✓ Toutes les bandes caractéristiques des polysaccharides de celluloses (1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) sont aussi plus intenses et plus fines. L'épaulement vers 840  $\text{cm}^{-1}$

n'est plus distingué, peut être en raison d'acide p-coumarique entraîné dans la solution basique, suite au traitement basique.

✓ Le massif qui pointe à  $1594\text{ cm}^{-1}$ , est moins large, peut-être en témoignage de carboxylates en diminution.

Ainsi, le traitement basique se serait accompagné de l'élimination d'extractibles et de pectine qui lie les fibres de cellulose. Le contenu lignocellulosique est ainsi, magnifié sur les spectres.

### 7.2.2. Spectre IR de SMLOH1-BM

#### a) Comparaison au spectre de SMLOH1

✓ Une première remarque s'impose : après sorption, il y a disparition de la bande vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  (attribuée à C=O d'esters et d'acides carboxyliques d'hémicelluloses) ; tandis que cette bande de sorbant devient plus importante après sorption sur SML : Les carbonyles concernés par cette fréquence, interagissent différemment avec les entités de BM après le traitement basique.

✓ De même qu'avec le sorbant non traité, les modifications relatives aux bandes du sorbant traité, restent généralement moins concluantes en raison de chevauchement avec des bandes de BM intenses. Cependant et sans équivoque, la bande qui a fait une différence (de contenu de lignine) entre les deux sorbants à  $1265\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ , diminue considérablement en intensité après sorption.

✓ Comme dans le cas de sorption sur les tiges non traitées, il y a déplacement de la bande de plus haute fréquence du domaine caractéristique de cellulose, soit la bande à  $1157\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma(\text{C-O-C})$  glycosidique), vers  $1145\text{ cm}^{-1}$ .

#### b) Comparaison au spectre de BM

La comparaison du spectre de SMLOH1-BM avec celui de BM, permet de signaler :

i. La disparition des épaulements à  $1716$ ,  $1544$  et  $1524\text{ cm}^{-1}$  ; et le déplacement vers des nombres d'onde plus grands, des épaulements à  $1300$  et  $1284\text{ cm}^{-1}$  (en accord avec liaison  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$  plus forte). Ces mêmes résultats sont obtenus avec SML-BM et BM.

ii. Un premier constat, nouveau par rapport à SML-BM et BM, est celui de deux nouveaux déplacements de bandes de BM : La bande à  $1447\text{ cm}^{-1}$  évolue vers  $1453\text{ cm}^{-1}$  ; tandis que la  $1172\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers un nombre d'onde plus faible et va épouser l'épaulement vers  $1145\text{ cm}^{-1}$  après sorption. Ces deux déplacements rejoignent les déplacements cités en " i.", pour étayer une conjugaison des trois cycles de BM, étendue aux groupements  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

iii. Une deuxième différence importante est observée entre les évolutions de spectre de BM après sorption sur les tiges traitées et non traitées : tandis que sur les tiges non traitées, l'eau sorbée vers  $1653 \text{ cm}^{-1}$  est plus importante (du fait de molécules d'eau impliquées dans des liaisons hydrogène, entre la surface du chardon et le cation de BM), après sorption ; la situation est inversée dans le cas des tiges traitées. Ainsi, contrairement à SML-BM, la fixation de BM n'est plus assurée par des molécules d'eau interposée entre le sorbant et les molécules de BM : cela est de plus conforté par l'absence sur SML-BM de bande à  $2706 \text{ cm}^{-1}$  relative aux liaisons hydrogène (O-H...N), entre le bleu de méthylène et l'eau.

iv. Les bandes d'absorption de BM sont très intenses et la présence de BM sur le spectre de SML-BM s'exprime par l'augmentation de pratiquement toutes les bandes d'absorption communes au sorbant ; cette remarque ne s'applique pas à l'impact de présence de BM sur le spectre de SMLOH1 : En effet, dans les zones  $825 - 1270$ ,  $1400 - 1500$  et  $1620 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , le matériau traité à la soude absorbe davantage avant toute sorption de BM. Cela est en accord avec des interactions plus fortes du bleu de méthylène avec SMLOH1 qu'avec SML. Ces interactions plus fortes sont en faveur de la sorption par rapport à la réaction inverse de désorption et contribuent à assurer des valeurs  $q_e$  et  $q_{\max}$  plus importantes avec SMLOH1 qu'avec SML.

### **7.2.3. Conclusion**

Le traitement basique des tiges de chardons, a permis de rendre le contenu lignocellulosique de ce sorbant plus important et plus accessible au bleu de méthylène, probablement après élimination d'autres composants initialement présents dans ce matériau complexe d'origine végétale. Par ailleurs, la fixation de BM sur les tiges traitées, ne se fait plus à travers des molécules d'eau, (constituant des ponts), mais plutôt directement. Des modifications plus importantes des bandes de BM, sont observées après sorption sur les tiges traitées, par rapport aux tiges non traitées : elles témoignent d'une interaction plus grande, en accord avec l'amélioration de la capacité du sorbant traité.

### **7.3. Surface spécifique**

La surface spécifique de SMLOH1, déduite de la méthode B.E.T. à la température de liquéfaction de l'azote, est de  $1,87 \text{ m}^2/\text{g}$  ; soit, en augmentation de 13 % par rapport à celle de SML ( $1,66 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ces 13 % sont insuffisants pour expliquer l'augmentation de 48 % de la capacité de sorption entre SML ( $\sim 71,9 \text{ mg/g}$ ) et SMLOH1 ( $\sim 112 \text{ mg/g}$ ). Cependant, la détermination de surface spécifique peut se faire en exploitant la capacité maximale de sorption de BM sur SMLOH1 (cf. Paragraphe " C 1." du Chapitre IV). Le résultat ainsi obtenu est de  $147 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\sim 79$  fois supérieure à la valeur B.E.T. contre 60 fois pour SML, entre ces deux

méthodes), la distorsion de résultats, imputable aux contraintes préalables à la mesure en B.E.T., est ainsi plus importante sur SMLOH1.

#### 7.4. Analyses centésimales

Le Tableau 2 résume les résultats d'analyses centésimales de carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et sodium des sorbants SMLOH1 et SMLOH2, en comparaison des résultats analogues (sauf sodium) de SML. Les valeurs de pourcentages en carbone, hydrogène et oxygène restent conformes à celles généralement observées avec des composés lignocellulosiques ; par ailleurs ces taux augmentent suite au traitement basique. Le total C, H, N passe de ~ 94 % à 98 % de SML à SMLOH2, probablement en raison d'élimination de produits inorganiques parmi les extractibles, suite au traitement basique. Toutefois en dépit de toutes les précautions d'élimination de traces de soude sur SMLOH2 par rapport à SMLOH1, le pourcentage de sodium est peu différent entre les deux matériaux, faisant penser à son existence avant tout traitement à la soude.

Tableau 2 : Analyses centésimales de SML, SMLOH1 et SMLOH2 (Pourcentages massiques).

Eléments	SML	SMLOH2	SMLOH1
C	44,42 %	45,19 %	46,34 %
H	5,97 %	6,10 %	6,13 %
N	< 0,30 %	< 0,30 %	< 0,30 %
O	42,81 %	45,72 %	46,32 %
S	< 0,30 %	< 0,30 %	< 0,30 %
Na		0,45 %	0,50 %

#### 7.5. Potentiel zêta

La mesure de cette grandeur s'est révélée non concluante sur SMLOH1 et SMLOH2 : les valeurs enregistrées de potentiel d'écoulement ne dépassent pas quelques millivolts et indiquent que les surfaces sont trop peu chargées pour l'acquisition de signaux exploitables. Ce constat s'accorde avec l'augmentation du contenu organique révélée par l'analyse centésimale et ne contredit pas l'élimination dans les extractibles, d'espèces minérales chargées.

#### 7.6. Conclusion générale

Le traitement à la soude des tiges de chardons, opéré à température ambiante s'est révélé efficace pour augmenter la capacité de sorption pour la concentration de  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, cette concentration nous semble raisonnable par rapport aux

conséquences sur l'environnement. Par ailleurs, selon les observations au MEB, ce traitement a causé fissures et déchirures sur les tissus de ce matériau végétal, mais la structure fibreuse complexe est globalement conservée. L'analyse de spectre ATR-FTIR confirme la conservation de la nature lignocellulosique, mais avec appauvrissement en hémicelluloses et extractibles. L'analyse centésimale et les mesures de potentiel d'écoulement sont en faveur d'élimination d'extractibles contenant des espèces minérales chargées.

Ainsi, tandis que sur les tiges non modifiées chimiquement, la fixation semble se faire par attraction purement électrostatique entre le cation du bleu de méthylène et la surface chargée négativement ; à l'opposée, la fixation sur les matériaux traités à la soude déci-normale, ne serait plus justifiée par les interactions électrostatiques au sens "cation-anion", du fait de surfaces visiblement peu chargées. Ce changement de nature des interactions sorbant-sorbat est de plus étayé par des modifications différentes des spectres IR avant et après sorption en passant du matériau SML au matériau SMLOH1.

## **B) Modélisations**

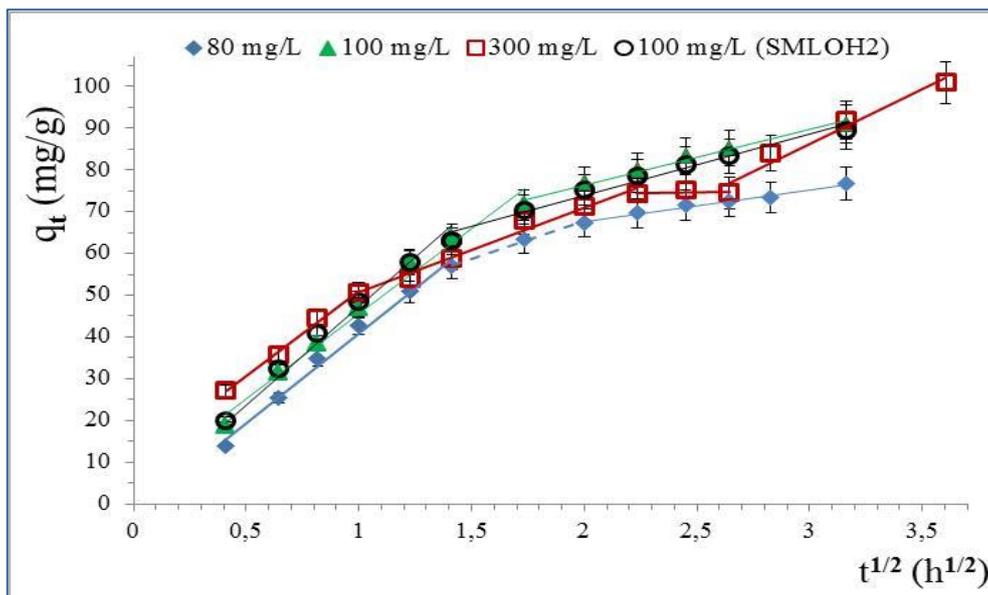
### **1. Modélisations des cinétiques de sorption**

Dans une première étape, nous appliquons les modèles de diffusion exploités au Chapitre IV avec le sorbant SML : modèle de Morris et Weber relatif à la diffusion intra-particulaire, et modèle de résistance au transfert externe du sorbat. Cette étude permet de déterminer si la sorption est contrôlée par la diffusion du bleu de méthylène à travers le film de couche limite ou plutôt par la diffusion à l'intérieur du sorbant modifié. Une seconde étape est réservée à l'application des modèles cinétiques. À l'origine, ces modèles peuvent se baser sur des considérations de mécanismes réactionnels ; cependant et comme signalé au Chapitre IV, ces modèles sont appliqués pour décrire mathématiquement les résultats expérimentaux, sans qu'aucune conclusion mécanistique n'en soit déductible.

#### **1.1. Modèles de diffusion et étapes déterminantes de sorption**

Cette étude concerne l'effet de la concentration initiale de BM sur les cinétiques de sorption sur SMLOH1 ; une concentration unique de 100 mg/L est utilisée avec le sorbant SMLOH2 pour montrer la similitude des résultats. L'application du modèle de Weber et Morris aux résultats ainsi obtenus, est matérialisée sur la Figure 9. Chaque courbe présente au moins deux segments de diffusion : le dernier est toujours attribué à la migration du sorbat à travers les cavités les moins accessibles du sorbant. Le Tableau 3 résume les caractéristiques de ces segments de diffusion, de même que les valeurs du produit ( $\beta_L S$ ) obtenues par la modélisation de la résistance au transfert externe du sorbat.

Le premier segment de diffusion (Figure 9 et Tableau 3) passe par l'origine (sauf en cas de solution correspondant à la saturation) et se prolonge au moins jusqu'à 2 h au-delà de la mise en contact du sorbant avec la solution, c'est-à-dire bien plus longtemps que dans le cas du sorbant SML dans les mêmes conditions. Par ailleurs, les valeurs de  $(\beta_L S)$  et donc de  $\beta_L$  (puisque  $S$  ne varie pas) sont obtenues sur des portions de courbes  $C_t/C_0 = f(t)$  bien plus étalées que dans le cas du sorbant SML. Ces constats suggèrent que le contrôle par le film limite est plus déterminant sur les mécanismes de diffusion aux premiers temps, qu'il ne l'est dans le cas du sorbant SML ; ce contrôle du film limite dure plus longtemps avec SMLOH1 qu'avec SMLOH2. Gong et al. (2008) constatent également que la diffusion externe est plus importante aux premiers temps de sorption de BM sur des tiges de riz ayant subi des réactions d'estérification à l'acide oxalique ; tandis que la diffusion intraparticulaire gouverne le reste de la cinétique de sorption. Han et al. (2010) et Senthil Kumar et al. (2014) ont des constats similaires sur la sorption de BM respectivement sur la paille de blé modifiée par l'acide citrique et sur des coquilles d'arachides traitées à l'acide sulfurique à 98 %.



**Figure 9** : Modèle de Weber et Morris appliqué à la cinétique de sorption de BM ( $V = 1$  L,  $T = 25$  °C,  $pH =$  naturel) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630 - 2$  mm) : effet des variations de la concentration initiale de BM.

Cependant ces trois études ne relatent pas les évolutions par rapport aux sorbants non traités chimiquement. Tandis que nous constatons l'augmentation des vitesses de diffusions internes (derniers segments) en passant de SML à SMLOH1 et SMLOH2, Senthil Kumar et al. (2014) observent sur le dernier segment de diffusion, la diminution de la vitesse de diffusion et l'augmentation de l'ordonnée à l'origine, dans la sorption de BM sur des graines de moutarde à l'état brut puis après

modification à l'acide sulfurique à 98 %. Les évolutions résultant de traitement chimique dépendent de la nature de celui-ci dans le cas de l'étude de Deng et al. (2011) : il y est constaté l'augmentation des vitesses de diffusion avec la concentration initiale de BM pour la sorption sur des tiges de coton non modifiées et sur des tiges de coton modifiées à l'acide sulfurique concentré ; tandis que la sorption sur des tiges de coton modifiées à l'acide phosphorique concentré s'accompagne de diminution des vitesses de diffusion intra-particulaire, en raison de contribution plus importante de la couche limite pour ce dernier sorbant. Vieira et al. (2012) ne trouvent aucune corrélation de modèle de diffusion interne avec leurs résultats expérimentaux de sorption de BM sur tourteaux de palmier à huile obtenus comme résidus dans des industries de biodiesels ; ces tourteaux sont thermiquement modifiés d'abord à 120 °C puis cuits dans l'eau chaude.

**Tableau 3** : Paramètres des modèles diffusionnels appliqués à la sorption de BM ( $V = 1$  L,  $T = 25$  °C,  $pH =$  naturel) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630 - 2$  mm).

$C_0$	Diffusion externe		Diffusion interne			
	$\beta_L S$	$R^2$	Segment	Ordonnée à l'origine	Pente	$R^2$
80	0,95	0,9986	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	0,9	41,854	0,9941
			2 h - 4 h	31,4	18,118	0,9948
			4 h - équilibre	52,5	7,598	0,9885
100	0,76	0,9934	Avant 3 h ( $1,7 \text{ h}^{1/2}$ )	0,9	43,712	0,9889
			3 h - équilibre	50,2	13,418	0,9809
100*	0,80	0,9839	Avant 2 h ( $1,4 \text{ h}^{1/2}$ )	1,8	45,458	0,9931
			2 h - équilibre	44,5	14,701	0,9742
300	0,47	0,9880	Avant 1 h	10,4	40,532	0,9932
			2 h - 5 h ( $2,2 \text{ h}^{1/2}$ )	28,0	22,077	0,9840
			Pseudo-palier 5 h-7 h ( $2,6 \text{ h}^{1/2}$ )	53,9	8,794	0,9474
			7 h - équilibre	22,7	21,740	0,9985

\* : Sorption sur SMLOH2.

Globalement, les mécanismes de diffusion restent aussi complexes sur SMLOH1 et SMLOH2 que sur SML, mais les vitesses de diffusion à travers les cavités les plus reculées sont plus importantes sur les tiges de chardons traitées à la soude déci-normale, en accord avec un contenu lignocellulosique plus accessible selon les caractérisations effectuées.

## 1.2. Modèles cinétiques de sorption

Les modèles cinétiques à deux et trois paramètres du Chapitre IV, et selon les mêmes démarches et critères de validation, sont appliqués en RNL et/ou RL. Les ajustements sont réalisés dans le but de désigner les expressions mathématiques, qui donnent la meilleure description des données expérimentales de cinétique de sorption de bleu de méthylène, sur les tiges de chardons traitées à la soude décimale.

### 1.2.1. Résultats des modélisations

Les résultats des modélisations de cinétique sont répartis sur deux tableaux. Le Tableau 4 est réservé aux concentrations en deçà de la saturation, tandis que le Tableau 5 concerne la concentration initiale de 300 mg/L dont la courbe expérimentale  $q_t = f(t)$ , présente un pseudo-palier avant le palier final d'équilibre sorption-désorption. Comme dans le cas des courbes relatives à la saturation du sorbant SML (cf. Paragraphe 3.4.4.1. Partie (A) du Chapitre IV), les calculs sont faits avec une étape unique puis avec deux étapes de sorption (dans le cas de SMLOH1, la sorption reprend entre 7 et 8 h). Les Tableaux 4 et 5, sont relatifs à la sorption de BM sur SMLOH1, mais le Tableau 4 contient aussi, les résultats relatifs à la sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L) sur SMLOH2. Pour illustrer les résultats de ces tableaux, la Figure 10 reporte sur un même graphe les courbes  $q_t = f(t)$  expérimentale et calculées avec les différents modèles, pour la concentration typique en deçà de la saturation,  $C_0 = 100$  mg/L.  $C_0 = 300$  mg/L, typique de la saturation fait l'objet de la Figure 11 (A et B) avec des courbes ajustées aux points expérimentaux de cinétique de sorption, avec une étape unique et avec deux étapes : c'est-à-dire sans split et avec split du domaine des temps.

L'examen du tableau 4 montre que :

✓ Les valeurs de  $R^2$  relatives au modèle de Lagergren sont supérieures en RL par rapport à RNL ; de plus les valeurs prédites de capacité de sorption à l'équilibre sont largement sous estimées en RL. Bien que les valeurs de  $R^2$  en RNL ne soient pas très éloignées de 1, le reste des critères de validation, établies au chapitre V, ne sont pas vérifiés : Le temps d'équilibre prédit est trop inférieur au temps réel, et les écarts entre valeurs calculées et réelles sont assez importants. Ce modèle s'avère peu satisfaisant. L'exemple représenté sur la Figure 10, illustre un palier prédit précocement avec ce modèle ; ce palier théorique est associé à une capacité sous-estimée.

✓ Les valeurs de  $R^2$  relatives au modèle de pseudo-second ordre, sont supérieures en RL par rapport à RNL, y compris sans contrainte sur l'outil de résolution, Solver. Ce modèle s'accompagne de prédiction de temps d'équilibre largement supérieurs aux temps réels d'équilibre, lorsque RNL est effectuée sans contrainte sur le Solver. Les résultats avec Solver orienté, sont satisfaisants.

Tableau 4 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués en RL et RNL, à la cinétique de sorption de BM (V = 1 L, T = 25 °C, pH naturel) sur 1 g de SMLOH1 (d<sub>p</sub> : 0,630 – 2 mm) ; influence de la concentration initiale en-deçà de la saturation.

			Modèles à deux paramètres										Modèles à trois paramètres						
			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre				Elovich (version 1)		Elovich (version 2)		Avrami			Tobin		
C <sub>0</sub>	q <sub>e</sub> exp	t <sub>eq</sub> exp	RL	RNL	RL	RNL		RL et RNL (résultats identiques)	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL	RNL		
				Solver libre		Solver libre	Contrôle du Solver											Solver libre	Contrôle du Solver
80	(7,6,7 +/- 0,2)	10	q <sub>e</sub> cal	31,8	72,6	q <sub>e</sub> cal	78,6	79,0	76,7	α	346,800	α	334,898	q <sub>e</sub> cal	75,9		q <sub>e</sub> cal	78,0	75,9
			k <sub>f</sub>	2,88E-01	8,60E-01	k <sub>s</sub>	1,95E-02	1,58E-02	1,81E-02	β	7,58E-02	β	7,55E-02	k <sub>A</sub>	7,48E-01		k <sub>T</sub>	1,278	1,390
														n <sub>A</sub>	0,732		n <sub>T</sub>	1,113	1,189
			R <sup>2</sup>	0,9996	0,9867	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9975	0,9919	R <sup>2</sup>	0,9177	R <sup>2</sup>	0,9414	R <sup>2</sup>	0,9992		R <sup>2</sup>	0,9985	0,9961
			t <sub>eq</sub> cal		3	t <sub>eq</sub> cal		22	10	t <sub>seuil</sub>	0,8	t <sub>seuil</sub>	0,8	t <sub>eq</sub> cal	8		t <sub>eq</sub> cal	19	9
			EMV		4,2	EMV		1,8	3,1	EMV	10,9	EMV	10,7	EMV	1,0		EMV	2,3	3,1
100	(0,1 +/- 8,16)	10	q <sub>e</sub> cal	62,8	84,6	q <sub>e</sub> cal	95,2	97,0	90,9	α	290,074	α	248,674	q <sub>e</sub> cal	91,2		q <sub>e</sub> cal	97,9	91,4
			k <sub>f</sub>	3,45E-01	7,90E-01	k <sub>s</sub>	1,15E-02	1,02E-02	1,32E-02	β	5,76E-02	β	5,56E-02	k <sub>A</sub>	6,31E-01		k <sub>T</sub>	0,965	1,150
														n <sub>A</sub>	0,710		n <sub>T</sub>	0,969	1,111
			R <sup>2</sup>	0,9861	0,9824	R <sup>2</sup>	0,9998	0,9973	0,9900	R <sup>2</sup>	0,9509	R <sup>2</sup>	0,9624	R <sup>2</sup>	0,9988		R <sup>2</sup>	0,9974	0,9940
			t <sub>eq</sub> cal		3	t <sub>eq</sub> cal		27	10	t <sub>seuil</sub>	1,2	t <sub>seuil</sub>	1,4	t <sub>eq</sub> cal	10		t <sub>eq</sub> cal	30	10
			EMV		7,2	EMV		2,8	4,8	EMV	12,9	EMV	13,5	EMV	2,5		EMV	3,0	4,8
100 *	(0,1 +/- 4,68)	10	q <sub>e</sub> cal	58,8	80,8	q <sub>e</sub> cal	92,2	91,5	87,6	α	375,563	α	335,413	q <sub>e</sub> cal	89,4	87,1	q <sub>e</sub> cal	93,0	88,1
			k <sub>f</sub>	3,32E-01	9,32E-01	k <sub>s</sub>	1,40E-02	1,32E-02	1,60E-02	β	6,37E-02	β	6,21E-02	k <sub>A</sub>	6,80E-01	7,42E-01	k <sub>T</sub>	1,173	1,373
														n <sub>A</sub>	0,625	0,651	n <sub>T</sub>	0,915	1,021
			R <sup>2</sup>	0,9840	0,9680	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9960	0,9920	R <sup>2</sup>	0,9612	R <sup>2</sup>	0,9727	R <sup>2</sup>	0,9998	0,9991	R <sup>2</sup>	0,9978	0,9932
			t <sub>eq</sub> cal		2	t <sub>eq</sub> cal		18	10	t <sub>seuil</sub>	0,8	t <sub>seuil</sub>	1,0	t <sub>eq</sub> cal	17	10	t <sub>eq</sub> cal	34	10
			EMV		8,6	EMV		4,5	4,3	EMV	11,0	EMV	11,3	EMV	0,5	2,4	EMV	2,6	4,0

\* : Sorption sur SMLOH2

Tableau 5 : Paramètres des modèles cinétiques appliqués en RL et RNL, à la cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 300$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel,) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630 - 2$  mm).

Modèles à deux paramètres																	
Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Elovich (version 1)				Elovich (version 2)					
1 étape		2 étapes		1 étape		2 étapes		1 étape		2 étapes		1 étape		2 étapes			
	RL	RNL Solver libre		RNL Solver libre		RL	RNL Solver libre		RNL Solver libre		RL et RNL (mêmes résultats)		RNL Solver libre		RNL Solver libre		RNL Solver libre
$Q_e$ cal	77,7	83,7	$Q_e$ 1 cal	71,3	$Q_e$ cal	107,8	94,3	$Q_e$ 1 cal	79,2	$\alpha$	426,747	$\alpha$ 1	519,444	$\alpha$	360,118	$\alpha$ 1	466,585
			$k_{f1}$	1,368				$k_{s1}$	2,45E-02			$\beta$ 1	7,19E-02			$\beta$ 1	7,02E-02
$k_f$	2,15E-01	8,32E-01	$Q_e$ 2 cal	28,7	$k_s$	4,66E-03	1,13E-02	$Q_e$ 2 cal	23,7	$\beta$	6,62E-02	$\alpha$ 2	864,205	$\beta$	6,37E-02	$\alpha$ 2	863,718
			$k_{f2}$	7,19E-01				$k_{s2}$	4,84E-02			$\beta$ 2	1,677			$\beta$ 2	1,657
			$Q_e$ tot cal *	99,9				$Q_e$ tot cal *	103,0								
$R^2$	0,9987	0,8555	$R^2$	0,9656	$R^2$	0,9988	0,9384	$R^2$	0,9893	$R^2$	0,9835	$R^2$	0,9910	$R^2$	0,9911	$R^2$	0,9945
$t_e$ cal			$t_e$ cal	9	$t_e$ cal		5	$t_e$ cal	12	$t_{seuil}$	0,7	$t_{seuil}$	0,5	$t_{seuil}$	0,9	$t_{seuil}$	0,6
EMV			EMV	12,7	EMV		13,0	EMV	7,8	EMV	6,6	EMV	4,6	EMV	6,4	EMV	4,4
Modèles à 3 paramètres																	
Avrami						Tobin											
1 étape			2 étapes			1 étape			2 étapes								
	RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver		RNL Solver libre	RNL contrôle du Solver	
$Q_e$ cal	109,0	97,5	$Q_e$ 1 cal	77,0	$Q_e$ cal	111,0		$Q_e$ 1 cal				$Q_e$ 1 cal					
			$k_{A1}$	1,134				$k_{T1}$									
$k_A$	2,91E-01	4,70E-01	$Q_e$ 2 cal	24,8	$k_T$	8,04E-01		$Q_e$ 2 cal				$k_{T2}$					
			$k_{A2}$	5,627E-01				$n_T$									
$n_A$	0,425	0,482	$n_A$	0,565	$n_T$	0,621		$Q_e$ tot cal				$n_T$					
			$Q_e$ tot cal *	101,8				$R^2$				$Q_e$ tot cal					
$R^2$	0,9910	0,9819	$R^2$	0,9965	$R^2$	0,9832		$R^2$				$R^2$					
$t_e$ cal	42	13	$t_e$ cal	13	$t_e$ cal	39,4		$t_e$ cal				$t_e$ cal					
EMV	6,4	7,1	EMV	3,0	EMV	6,5		EMV				EMV					

$$* : q_{e \text{ tot cal}} = q_{e \text{ 1 cal}} + q_{e \text{ 2 cal}}$$

Données expérimentales à l'équilibre :  $q_{e \text{ exp}} = (100,7 \pm 2,3)$  mg/g et  $t_{e \text{ exp}} = 13$  h

✓ L'application du modèle d'Elovich s'accompagne de valeurs de  $R^2 > 0,9$  dans les deux versions, mais l'hypothèse de calcul de la "version 1" n'est jamais vérifiée, par suite cette version n'est pas satisfaisante. La version sans approximation, avec un meilleur  $R^2$ , présente toutefois l'inconvénient des écarts importants entre valeurs calculées et réelles; ces écarts concernent les points d'équilibre et sont illustrés sur l'exemple de la Figure 10. Le modèle d'Elovich n'est pas satisfaisant pour ces ordres de concentrations initiales de BM.

✓ Les deux modèles à trois paramètres sont satisfaisants chacun, et le modèle d'Avrami qui ne nécessite pas d'orientation du Solver, s'accompagne de  $R^2$  plus grands.

Ainsi, pour des solutions de BM en deçà de la saturation, les cinétiques de sorption à 25 °C de BM sur SMLOH1 sont mieux décrites en régression non linéaire dans l'ordre décroissant suivant des modèles :

Avrami > Tobin > Pseudo-second ordre.

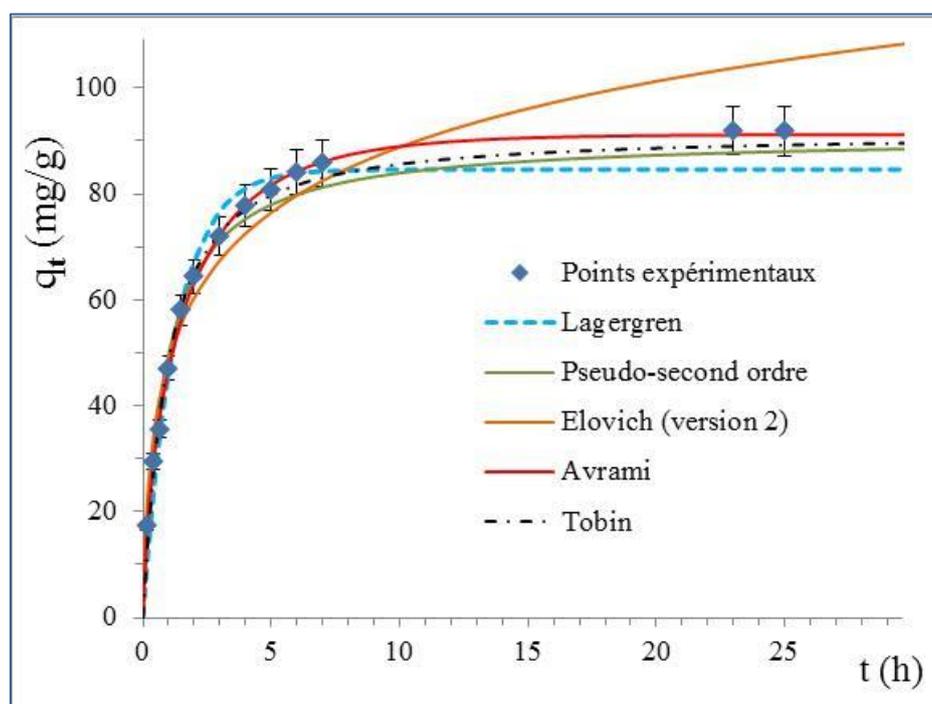
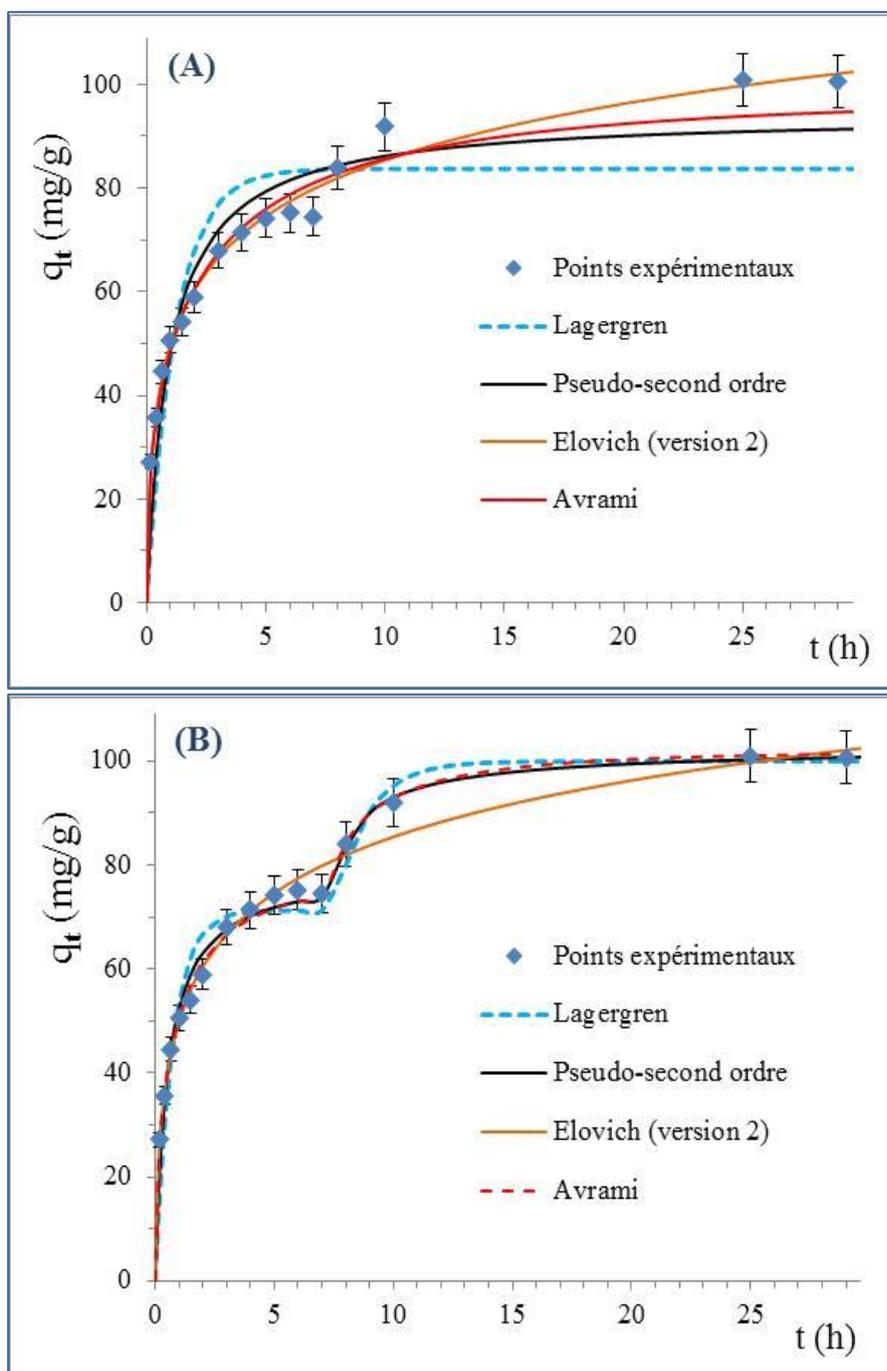


Figure 10 : Cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 100$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p : 0,630 - 2$  mm). Différents modèles cinétiques ajustés aux points expérimentaux.

*Remarque* : Le modèle d'Elovich a donné une mauvaise description globale des cinétiques de sorption de BM - avec des concentrations en deçà de la saturation - sur SMLOH1, ce modèle prédit des valeurs exagérées de quantités fixées aux derniers temps ; lorsque les points correspondants ne sont pas considérés dans la modélisation, la corrélation devient excellente. Ce constat d'échec du modèle

d'Elovich (tout à fait satisfaisant pour le couple BM/SML !) va de pair avec le changement radical dans l'allure des courbes  $q_t = f(t)$  en passant de SML à SMLOH1 : non seulement les courbes sont plus pentues mais les temps d'équilibre sont nettement plus courts.



**Figure 11** : Cinétique de sorption de BM ( $C_0 = 300$  mg/L,  $V = 1$  L,  $T = 25$  °C, pH naturel,) sur 1 g de SMLOH1 ( $d_p$  : 0,630 – 2 mm). Différents modèles cinétiques ajustés aux points expérimentaux ; (A) et (B) : respectivement sans et avec, split des temps.

Les résultats relatifs à une seule étape (sans split des valeurs de temps) consignés au Tableau 5, montrent que :

✓ La corrélation est exagérée en RL par rapport à RNL, pour les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordres ; de plus les valeurs prédites en RL, de capacité de sorption à l'équilibre pour chacun de ces deux modèles sont éloignées des valeurs réelles. Ces deux modèles ne sont pas satisfaisants en RNL.

✓ Le modèle d'Elovich en version 1 n'est pas satisfaisant, car s'il présente une bonne valeur  $R^2$ , il contredit en revanche son hypothèse de calcul.

✓ Le modèle d'Elovich (version 2) est assez convenable, de même que le modèle d'Avrami en Solver orienté ; cependant les écarts aux valeurs réelles, pour les points du pseudo-palier sont importants surtout avec le modèle d'Avrami.

✓ Le modèle de Tobin n'est pas satisfaisant.

De même que nous l'avons souligné au Chapitre IV, à l'occasion des modélisations de courbes avec pseudo-palier d'équilibre, les mauvais résultats de corrélation ne constituent aucune surprise, du moment que toutes les expressions mathématiques utilisées ne prévoient pas le pseudo-palier. Toutefois, le pseudo-palier observé avec SMLOH1 concerne une plage de temps plus restreinte que celle relative à SML et les modèles d'Elovich (version 2) et d'Avrami peuvent être retenus.

L'examen (Tableau 5) des résultats de modélisation effectuée avec le split des valeurs de temps (i.e. 2 étapes) - en vue de reproduire le pseudo-palier particulier aux courbes relatives à la saturation - montre que les modèles convenables sont dans l'ordre décroissant suivant :

Avrami > Elovich (version 2) > Pseudo-second ordre.

### **1.2.2. Conclusion**

Les modèles cinétiques d'Avrami et de pseudo-second ordre décrivent dans l'ordre décroissant de pertinence, la cinétique de sorption de BM sur SMLOH1 dans tout le domaine étudié des concentrations de BM. Le modèle d'Elovich "version 2" n'est satisfaisant que pour des solutions de BM correspondant à la saturation ; dans ce domaine il donne la meilleure approche des points expérimentaux suivi par le modèle d'Avrami. Les deux premiers modèles ne nécessitent pas la considération impérative de deux étapes de calculs, avec toutes les répercussions indésirables de diminution de degrés de liberté.

## **2. Modélisation des isothermes de sorption**

Les modèles d'isothermes reportés au Chapitre IV ont été utilisés en RNL et/ou RL en respectant les mêmes démarches et critères de validation, pour corrélérer

les données expérimentales de sorption à 25 °C, de BM sur chacun des sorbants SMLOH1 et SMLOH2.

L'isotherme expérimentale de sorption à 25 °C, de BM sur SMLOH1 est caractérisée par une sorte d'excroissance culminant vers 115 mg/g pour une plage de concentrations à l'équilibre de 9 à 200 mg/L, approximativement. C'est d'ailleurs ce domaine qui distingue les isothermes relatives à SMLOH1 et SMLOH2 (Figure 7, Partie A de ce Chapitre). Les modèles mathématiques simples de prévision de capacité maximale, en l'occurrence le modèle de Langmuir, ne sont pas compatibles avec des branches décroissantes avérées, par suite dans un premier temps, les tests de modèles ont été limités à  $C_e$  allant de zéro au début de la branche finale décroissante ( $C_e = 200$  mg/L dans le cas de SMLOH1 et  $C_e = 300$  mg/L dans le cas de SMLOH2). Des domaines plus larges de concentrations à l'équilibre sont envisagés en second lieu.

### **2.1. Modélisation des isothermes sans branches de déclin de sorption**

Les résultats ainsi obtenus relatifs à SMLOH1 et SMLOH2, pour l'ensemble des modèles, sont regroupés respectivement, sur les Tableaux 6 et 7. Les paramètres RNL de ces Tableaux, ont permis de tracer des courbes calculées et extrapolées à l'ensemble des domaines de concentrations investis ; elles sont représentées sur les diagrammes de la Figure 12 (A et B), respectivement à SMLOH1 et SMLOH2.

Pour chacun des deux sorbants, l'examen des Tableaux 6 et 7 indique :

- l'incapacité des modèles de Freundlich et de Temkin à corrélérer convenablement les résultats expérimentaux ; les courbes correspondantes (cf. Figure 12 (A et B)), sont éloignées des points expérimentaux des domaines de  $C_e$  considérés dans les ajustements.
- Le modèle de Langmuir appliqué aux équilibres du couple BM/SMLOH1, s'accompagne de valeur  $R^2$  et de constante de Langmuir exagérées en RL ; tandis que  $q_{\max}$  est sous-estimée. L'application de ce modèle en RL au couple BM/SMLOH2 aboutit à une valeur négative incongrue de paramètre ; constituant un parfait exemple de la "perversion" des résultats suite au remodelage des équations. En revanche, les corrélations RNL sont satisfaisantes.
- Chacun des modèles à trois paramètres se révèle satisfaisant pour décrire les données expérimentales et les deux modèles de prévision de  $q_{\max}$  affichent un troisième paramètre, toujours distinct de 1 : ce résultat est commun aux isothermes obtenues sur SML. Par ailleurs, ces modèles accompagnés des meilleurs  $R^2$ , calculent des quantités  $q_{\max}$  vérifiées expérimentalement.

- L'équation proposée (obtenue en modifiant l'équation du modèle de Toth) constitue une bonne description mathématique des points expérimentaux relatifs à chaque sorbant.

Le modèle de Langmuir ainsi que tous les modèles à trois paramètres, y compris le modèle proposé, sont satisfaisants pour décrire les points expérimentaux ; les courbes résultantes sont toutes presque confondues dans le cas de chacun des couples sorbat/sorbant considérés (Figure 12 (A et B)).

## **2.2. Modélisation dans des domaines étendus des concentrations à l'équilibre**

Parmi les modèles d'isothermes testés dans le présent travail, seuls le modèle de Redlich-Peterson et l'équation que nous avons proposé, ont des expressions mathématiques susceptibles de vérifier un maxima suivi de diminution des valeurs de  $q_e$  ; par suite, les modélisations tenant compte de la branche décroissante de l'isotherme expérimentale sont faites via ces seules équations. Les résultats ainsi obtenus et correspondant à  $C_e \leq 500$  mg/L sont consignés dans le Tableau 8, relatif au couple BM/SMLOH1. Les résultats similaires relatifs au couple BM/SMLOH2 du Tableau 9, sont obtenus pour  $C_e \leq 450$  mg/L. Sur chaque tableau, les coefficients de détermination des deux modèles sont semblables, et les courbes correspondantes de la Figure 12 (C) de même que celles de la Figure 12 (D) ne sont pas distinguées. Afin d'illustrer l'intérêt de ce second volet de modélisation, pour chaque couple sorbat/sorbant et sur le même diagramme (relatif à ce couple), les courbes de modélisations sus-citées sont confrontées à la fois à l'isotherme expérimentale et à l'isotherme de Langmuir (ajustement avant déclin de sorption). Par ailleurs, les calculs effectués dans tout le domaine des concentrations à l'équilibre (2 et 1 points supplémentaires dans le cas de SMLOH1 et SMLOH2 respectivement) ont abouti à des valeurs de paramètres, dont les ordres de grandeur sont comparables respectivement à ceux des Tableaux 8 et 9. Toutefois, les valeurs de  $R^2$  diminuent considérablement, en adéquation avec l'éloignement important des points supplémentaires par rapport aux courbes calculées ; les allures avec branche finale décroissante sont conservées pour les courbes résultantes (non reproduites).

Tableau 6 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $C_0$  = variable ;  $V = 0,250$  L ;  $T = 25$  °C ; pH naturel) sur 0,250 g de SMLOH1;  $C_e \leq 200$  mg/L et temps de contact = 30 h.

Modèles à deux paramètres							
Langmuir			Freundlich			Temkin	
	RL	RNL		RL	RNL		RNL ou RL
$q_{max}$	107,1	110,2	$K_F$	61,057	67,234	$A_{Tm}$	2,55E+02
$K_L$	6,919	8,92E-01	$n_F$	0,143	0,114	$B_{Tm}$	11,298
$R^2$	<b>0,9985</b>	<b>0,9825</b>	$R^2$	<b>0,7992</b>	<b>0,9252</b>	$R^2$	<b>0,9459</b>
EMV		7,5	EMV		17,9	EMV	16,2
Modèles à trois paramètres							
Redlich-Peterson		Sips		Toth		Équation proposée	
$A_{RP}$	106,666	$q_{max}$	113,5	$q_{max}$	113,7	$A_p$	105,462
$K_{RP}$	1,014	$K_S$	9,07E-01	$B_{Th}$	7,76E-01	$K_p$	9,78E-01
$n_{RP}$	0,989	$n_s$	0,807	$n_{Th}$	0,773	$n_p$	0,989
$R^2$	<b>0,9829</b>	$R^2$	<b>0,9860</b>	$R^2$	<b>0,9855</b>	$R^2$	<b>0,9829</b>
EMV	8,4	EMV	8,8	EMV	8,8	EMV	8,3

Tableau 7 : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $C_0$  = variable ;  $V = 0,250$  L ;  $T = 25$  °C ; pH naturel) sur 0,250 g de SMLOH2;  $C_e < 300$  mg/L et temps de contact = 30 h.

Modèles à deux paramètres							
Langmuir			Freundlich			Temkin	
	RL	RNL		RL	RNL		RNL ou RL
$q_{max}$	92,6	96,5	$K_F$	61,769	66,587	$A_{Tm}$	1,33E+04
$K_L$	-0,585	1,42E+00	$n_F$	0,093	0,075	$B_{Tm}$	6,737
$R^2$	<b>0,9979</b>	<b>0,9832</b>	$R^2$	<b>0,6932</b>	<b>0,9159</b>	$R^2$	<b>0,9286</b>
EMV		6,2	EMV		15,9	EMV	13,5
Modèles à trois paramètres							
Redlich-Peterson		Sips		Toth		Équation proposée	
$A_{RP}$	129,821	$q_{max}$	97,2	$q_{max}$	97,2	$A_p$	99,343
$K_{RP}$	1,310	$K_S$	1,40E+00	$B_{Th}$	6,13E-01	$K_p$	7,75E-01
$n_{RP}$	1,006	$n_s$	0,899	$n_{Th}$	0,891	$n_p$	1,006
$R^2$	<b>0,9834</b>	$R^2$	<b>0,9839</b>	$R^2$	<b>0,9837</b>	$R^2$	<b>0,9834</b>
EMV	6,8	EMV	6,3	EMV	6,3	EMV	6,8

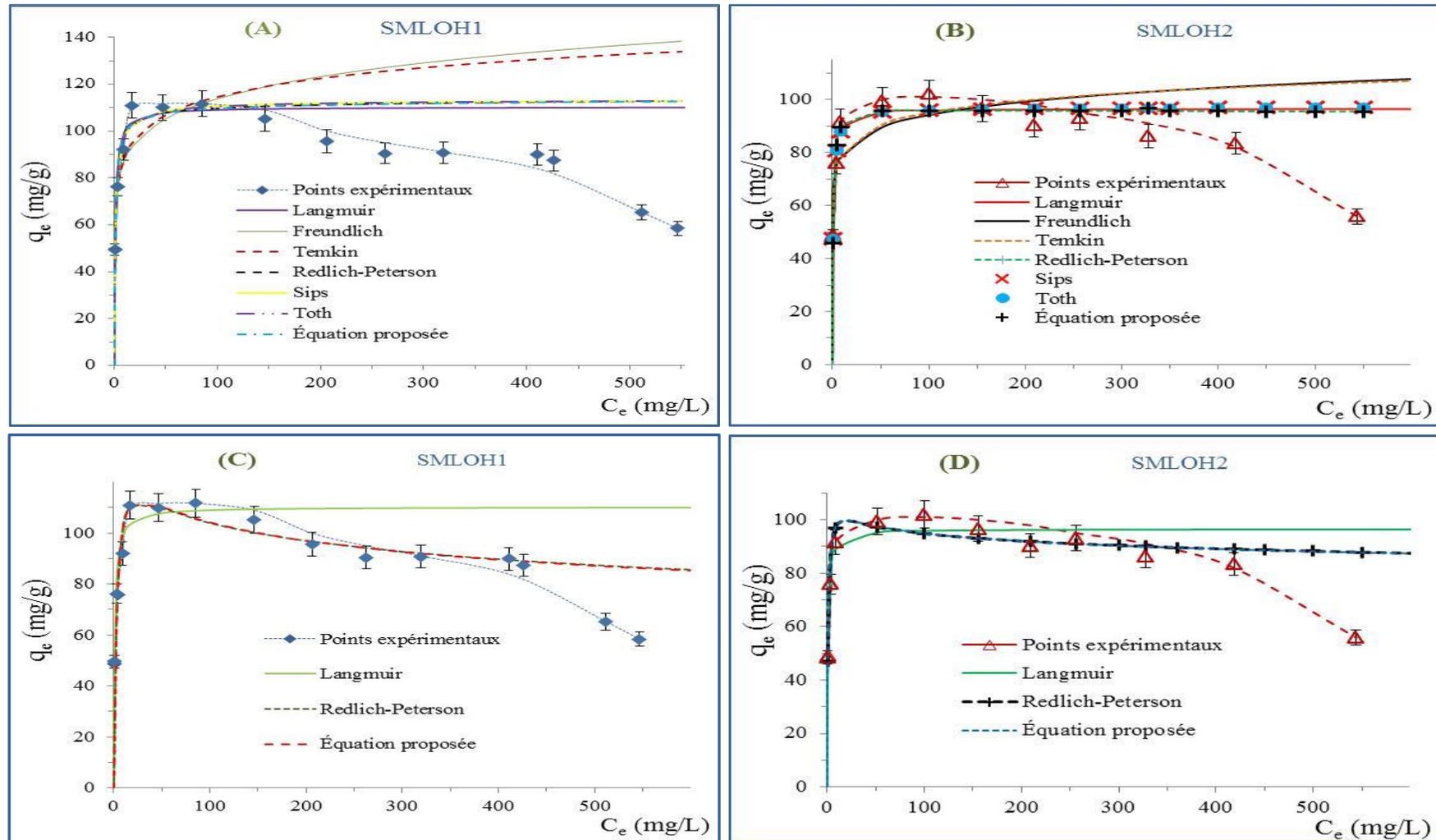


Figure 12 : Modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $C_0$  = variable ;  $V = 0,250$  L ;  $T = 25$  °C ; pH naturel) sur 0,250 g de sorbant ( $d_p$  : 0,630 – 2 mm) ; courbes extrapolées. (A) et (B) : ajustements avant déclin de sorption. (C) et (D) : ajustements avant et après déclin de sorption.

**Tableau 8** : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $C_0 = \text{variable}$  ;  $V = 0,250 \text{ L}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; pH naturel) sur 0,250 g de SMLOH1 ;  $C_e \leq 500 \text{ mg/L}$  et temps de contact = 30 h.

Redlich-Peterson				Équation proposée			
$A_{RP}$	37,628	$R^2$	<b>0,9804</b>	$A_p$	191,584	$R^2$	<b>0,9815</b>
$K_{RP}$	2,01E-01	EMV	8,4	$K_p$	6,493	EMV	8,1
$n_{RP}$	1,122			$n_p$	1,144		

**Tableau 9** : Paramètres des modèles d'isotherme appliqués aux équilibres de sorption de BM ( $C_0 = \text{variable}$  ;  $V = 0,250 \text{ L}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; pH naturel) sur 0,250 g de SMLOH2 ;  $C_e \leq 450 \text{ mg/L}$  et temps de contact = 30 h.

Redlich-Peterson				Équation proposée			
$A_{RP}$	116,722	$R^2$	<b>0,9830</b>	$A_p$	120,268	$R^2$	<b>0,9832</b>
$K_{RP}$	9,76E-01	EMV	7,2	$K_p$	1,122	EMV	8,6
$n_{RP}$	1,049			$n_p$	1,052		

### 2.3. Conclusion

Les isothermes de type Hmx, de sorption de BM sur SMLOH1 et SMLOH2 sont caractérisées chacune, par un palier (plus ou moins avéré), suivi d'une branche de recul de sorption. Ces branches finales sont observées à partir de concentrations à l'équilibre relativement élevées ; les concentrations initiales des solutions correspondantes sont au moins trois fois plus importantes que celle de la solution type ciblée par une décoloration avec un sorbant "low-cost" : solution de l'ordre de 100 mg/L. Lorsque ces branches finales sont occultées, le modèle de Langmuir en RNL donne une description satisfaisante. Les modèles à trois paramètres s'ajustent convenablement aux points expérimentaux et la valeur du troisième paramètre est pour chaque modèle différente de l'unité ; cependant si ces isothermes ne se réduisent pas au modèle de Langmuir, toutes les courbes sont confondues avec celle de Langmuir.

Lorsque la branche décroissante de l'isotherme expérimentale est prise en considération, le modèle de Redlich-Peterson, dont l'équation mathématique est compatible avec un maxima, s'accompagne de coefficients de détermination satisfaisants aussi bien pour l'isotherme relative à SMLOH1 qu'à celle relative à SMLOH2 ; les valeurs du troisième paramètre sont largement augmentées par rapport à celles relatives aux ajustements ne tenant pas compte du déclin de sorption. À ces résultats positifs du modèle de Redlich-Peterson, s'ajoutent ceux de l'application aux deux isothermes, de l'équation proposée ; de plus les isothermes calculées sont confondues dans le cas de chaque sorbant. L'aptitude du modèle de Redlich-Peterson à rendre compte de la branche de recul de sorption à valeurs élevées de concentrations à l'équilibre, constitue une différence par rapport au sorbant SML, probablement en raison du passage du type Lmx au type Hmx.

### C) Conclusion générale

Le traitement des tiges de chardons à la soude déci-normale, a permis de disposer de deux nouveaux sorbants dont le contenu lignocellulosique a augmenté. Ces deux matériaux ne sont différenciés que par l'intensité des rinçages - post-traitement – à l'eau distillée : SMLOH1 est rincé jusqu'à disparition de couleur dans les filtrats de rinçage (6 rinçages) ; le pH des derniers filtrats est stabilisé mais, reste basique (pH ~ 9,6). À l'opposé, les dix-sept rinçages sur SMLOH2 assurent non seulement l'absence de couleur mais aussi, la vérification du pH de l'eau distillée utilisée, dans les derniers filtrats. Le gain considérable de temps et d'eau distillée (en plus de l'énergie nécessaire à sa production), réalisé dans la préparation de SMLOH1, par rapport à SMLOH2, s'accompagne d'un bonus supplémentaire de capacité de sorption majorée d'une quinzaine de mg/g. L'intérêt du traitement basique des tiges de chardons, pour l'obtention de nouveaux produits sorbants, réside d'une part dans l'amélioration considérable de la capacité de sorption vis-à-vis du bleu de méthylène et d'autre part dans la diminution des temps requis aux équilibres de sorption-désorption.

Les cinétiques de sorption de BM sur SMLOH1 sont caractérisées par des branches de courbes nettement plus pentues aux premières heures que ne le sont celles relatives à SML. Le modèle d'Elovich qui décrit convenablement les cinétiques de sorption relatives à SML, ne s'applique dans le cas de SMLOH1 qu'en cas de contact avec des solutions correspondant à la saturation ; par contre le modèle de pseudo-second ordre est mieux vérifié avec SMLOH1 qu'avec SML. Le modèle d'Avrami donne la meilleure description des cinétiques de sorption sur SMLOH1 ; ce résultat est commun aux cinétiques de sorption sur SML.

Les isothermes de sorption à 25 °C et à pH naturel, sont caractérisées par des capacités maximales de sorption ; capacités croissantes dans l'ordre: SML < SMLOH2 < SMLOH1; cependant ces capacités sont relatives à des concentrations à l'équilibre dont les limites supérieures sont croissantes dans l'ordre inverse. Toutefois, ces valeurs maximales de concentrations à l'équilibre correspondent à des concentrations initiales largement plus importantes que 100 mg/L, c'est-à-dire celle de la solution type, à traiter par sorption "low-cost".

Les mesures de potentiel zêta révèlent une surface devenue nettement moins chargée sur SMLOH1 (et sur SMLOH2) que sur SML, tandis que les données IR, indiquent que les interactions entre les entités de BM et SMLOH1 ne se font plus via des molécules d'eau comme dans le cas de SML. Ces interactions entre BM et SMLOH1 plus fortes qu'entre BM et SML influencent l'équilibre sorption-désorption en faveur de meilleure capacité de sorption ; ces interactions ne peuvent plus être réduites à des interactions électrostatiques et éliminent toute hypothèse d'échange ionique pour ce processus de sorption.

## Références bibliographiques

- Asadi, F., Shariatmadari, H., Mirghaffari, N. (2008). Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **154**, 451–458.
- Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., Wang, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal* **172**, 326–334.
- Djilali, Y., Elandaloussi, E.H., Aziz, A., De Menorval, L.C. (2016). Alkaline treatment of timber sawdust: a straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society* **20**, S241–S249.
- Gong, R., Jin, Y., Sun, J., Zhong, K. (2008). Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for removal of basic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments* **76**, 519–524.
- Han, R., Zhang, L., Song, C., Zhang, M., Zhu, H., Zhang, L. (2010). Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers* **79**, 1140–1149.
- Janoš, P., Coskun, S., Pilarová, V., Rejnek, J. (2009). Removal of basic (Methylene Blue) and Acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology* **100**, 1450–1453.
- Lazaridis, N.K., Kyzas, G.Z., Vassiliou, A.A., Bikiaris, D.N. (2007). Chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir* **23**, 7634–7643.
- Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A. (2012). Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* **184**, 248–255.
- Senthil Kumar, P., Abhinaya, R.V., Arthi, V., GayathriLashmi, K., Priyadharshini, M., Sivanesan, S. (2014). Adsorption of methylene blue dye onto surface modified cashew nut shell. *Environmental Engineering and Management Journal* **13(3)**, 545–556.
- Senthil Kumar, P., Sivaranjane, R., Vinothini, U., Raghavi, M., Rajasekar, K., Ramakrishnan, K. (2014). Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalination and Water Treatment* **52(13-15)**, 2620–2633. DOI: 10.1080/19443994.2013.792016.

- Siroky, J., Blackburn, R.S., Bechtold, T., Taylor, J., White, P. (2011). Alkali treatment of cellulose II fibres and effect on dye sorption. *Carbohydrate Polymers* **84**, 299–307.
- Vieira, S.S., Magriotis, Z.M., Santos, N.A.V., das Gracas Cardoso, M., Saczk, A.A. (2012). Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal* **183**, 152–161.



*CONCLUSION*  
*GÉNÉRALE*

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'eau synonyme de vie est aussi, une ressource indispensable à de nombreuses industries notamment textiles, dont les effluents liquides colorés portent un préjudice considérable aux écosystèmes. La décoloration de ces eaux résiduaires s'impose, non seulement pour un meilleur respect de l'environnement, mais aussi pour une utilisation plus rationnelle - à travers le recyclage - de cette ressource devenue de plus en plus rare.

La décoloration par sorption sur des matériaux "low-cost" lignocellulosiques, qui sont généralement des déchets renouvelables, d'origine agricole, forestière ou champêtre, peut constituer une contribution au processus globale d'épuration des effluents textiles, en s'inscrivant comme alternative à l'utilisation des charbons actifs fort onéreux. De plus, une telle valorisation de déchets permet d'éviter une production indésirable de gaz à effet de serre, suite à l'incinération.

Une plante épineuse à port de chardons, plus exactement désignée par " Scolyme taché" (*Scolymus maculatus L.*) a suscité notre attention et notre curiosité : au-delà de sa sublime beauté quand elle est en fleurs annonçant l'arrivée prochaine de l'été, cette plante annuelle finit par se dessécher à l'approche de l'hiver, mais garde des tiges étonnamment redressées constituant des haies infranchissables. Les tiges desséchées particulièrement robustes et légères sont faciles à débarrasser de leurs épines ; découpées en menus morceaux et trempées dans l'eau elles ne libèrent aucune coloration, contrairement à de nombreux déchets lignocellulosiques plus ou moins riches en tannins. Cette matière première "gratuite" largement disponible dans les friches d'Algérie et du Circum-Méditerranéen a constitué le pivot de cette thèse : comme nouveau matériau sorbant dont les performances de fixation de pollution ont été étudiées sur des solutions synthétiques de bleu de méthylène, considéré comme exemple de colorant basique.

La première partie du travail a investi la fixation du bleu de méthylène sur le nouveau sorbant apprêté à partir du Scolyme taché, du point de vue cinétique de sorption et a porté sur divers paramètres d'influence, comme la vitesse d'agitation, la température, la dose et la granulométrie du sorbant, de même que la concentration initiale, le pH et la force ionique de la solution du sorbat. Les résultats ainsi obtenus, nous ont permis d'optimiser les conditions opératoires et d'apprécier les temps nécessaires à l'établissement d'équilibre de sorption-désorption ; ces temps dépendent de la concentration initiale de bleu de méthylène et varient de 12 à 19 h, voire 21 h pour des solutions concentrées.

Dans une deuxième partie, l'étude d'isothermes de sorption - en milieu pH naturel puis à la valeur optimum = 7 du pH initial - a permis d'établir les capacités maximales de sorption du bleu de méthylène sur le nouveau sorbant, dans chaque condition de pH. Les valeurs obtenues de 65 et 75 mg/g, respectivement à pH naturel et à pH initial = 7, sont comparables à celles citées dans la littérature pour des substances lignocellulosiques.

Un troisième aspect de ce volet expérimental a concerné les caractérisations physico-chimiques du nouveau sorbant : analyses centésimales, surface spécifique, microscopie électronique à balayage seule (MEB) puis en couplage avec la détection en spectrométrie d'énergie dispersive (MEB-EDS), potentiel zêta, méthode d'addition de sel et spectroscopie infra-rouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Les techniques MEB, MEB-EDS et ATR-FTIR, ont aussi concerné la caractérisation du sorbant chargé. Les informations recueillies ont été discutées et ont permis de mieux

comprendre les divers résultats expérimentaux sur ce matériau complexe du fait de son origine végétale.

L'étude expérimentale sur ce sorbant, est close après le recyclage via la désorption. Les tentatives de désorption ont mis en évidence la stabilité du sorbant chargé dans les solutions basiques et dans l'eau distillée, ce résultat constitue un atout en cas d'enfouissement du sorbant chargé : c'est à dire pas de risque de contamination des sols et des nappes d'eau par infiltration d'eau de pluie, ayant auparavant traversé les zones d'enfouissement. La désorption, avec des temps d'équilibre aussi longs qu'en sorption, est en revanche presque totale en milieu HCl centi-normale, donc relativement dilué. Dans le but de minimiser les temps d'opération en désorption et de minimiser les volumes d'éluants consommés, nous avons proposé une approche inédite à notre connaissance qui consiste à répéter les désorptions sur des volumes de plus en plus faibles d'éluants sans attendre l'établissement d'équilibre. Avec ou sans la nouvelle approche, le nouveau sorbant s'est révélé apte à au moins six cycles successifs d'utilisation ; ce qui permettrait de mieux rentabiliser le peu de frais à consentir sur un tel sorbant : les frais principaux étant ceux de ramassage et de découpage.

Encouragés par ces résultats positifs - des performances de fixation de pollution puis de régénération, qui s'ajoutent à la bonne résistance mécanique aux frottements (induits par l'agitation notamment) de même qu'à la résistance aux divers milieux de pH et de salinité suite aux opérations de sorption puis de désorption - nous avons envisagé d'améliorer les caractéristiques de ce sorbant d'origine naturelle par un traitement chimique aussi respectueux que possible de l'environnement : c'est-à-dire en utilisant le minimum possible de réactif et réactif à moindre effet notoire. Le traitement à la soude déci-normale, a conduit à l'obtention de deux nouveaux produits sorbants différenciés par "le bilan des opérations de rinçages post-traitement" ; le produit le plus économique sous cet angle présente une capacité de 115 mg/g contre 100 mg/g pour le second. Par ailleurs, les temps d'établissement d'équilibre de sorption-désorption sont nettement abaissés à 8-10 h en solution diluée et ne dépassent guère 12 h en solution concentrée. Le pari du traitement chimique doux proposé est ainsi réussi.

L'étude menée à l'occasion de cette thèse contient également un volet théorique de modélisations des différents résultats de cinétique de sorption sur les trois nouveaux matériaux et sur les isothermes de sorption à 25 °C. Toute modélisation partant d'une équation mathématique à deux paramètres a été conduite selon les deux types de régressions : linéaire et non linéaire (RL et RNL), pour montrer les résultats biaisés en RL du fait des remodelages, souvent indispensables des équations mathématiques ; ces remodelages induisent des distorsions d'erreurs expérimentales. Les modélisations en RNL ont l'avantage de pouvoir considérer une équation mathématique sans approximations préalables obligatoires, cet atout majeur nous a permis d'habiliter le modèle d'Elovich dans la description des résultats expérimentaux de cinétique de sorption sur le sorbant non chimiquement traité (RL n'habilite pas ce modèle). Grâce à RNL, nous avons pu également étudier des modèles à trois paramètres : ainsi tous les tests du modèle d'Avrami sur les cinétiques de sorption sur les nouveaux matériaux proposés, habilite ce modèle avec les meilleures corrélations ; tandis qu'un second modèle à trois paramètres, le modèle de Tobin, a présenté des résultats aléatoires. Pour la première fois à notre connaissance, la maîtrise des itérations a permis d'aligner les valeurs d'équilibre de capacités de sorptions calculées sur les valeurs réelles obtenues et surtout de prédire des temps d'établissement d'équilibre de sorption-désorption conformes aux temps réels.

Quels que soient les résultats de calculs à l'aide de modèles cinétiques dits "réactionnels", nous nous interdisons toute conclusion mécanistique, en raison de la complexité des sorbants due à leur

origine biologique. De telles conclusions nécessitent davantage d'investigations (et de moyens) pour étayer les hypothèses inhérentes à chaque modèle. Les seules conclusions mécanistiques dégagées de la présente étude, concernent les modèles de diffusion (à caractère plus général). Les deux types de diffusions interne et externe ont été appliqués séparément. Il s'avère qu'ils sont observés avec des prédominances variables en fonction de l'avancement de la fixation au cours du temps. La couche limite est plus déterminante aux premiers temps de contact, tandis que la diffusion à travers les cavités les moins accessibles gouverne le phénomène de sorption dans les temps précédant l'équilibre final de sorption-désorption. En passant du matériau non traité aux matériaux traités, l'influence de la diffusion externe est perceptible sur des plages de temps plus étalées et la diffusion intra-particulaire finale acquiert des vitesses plus importantes, en accord avec un contenu lignocellulosique devenu plus accessible.

Les constats de résultats biaisés en RL ont été faits aussi, à l'occasion des modélisations d'isothermes. Les résultats sans équivoque de RNL, ont – pour les trois nouveaux sorbants- habilité le modèle de Langmuir ; ce modèle est largement répandu dans la description des isothermes de type L, en raison de sa simplicité (2 paramètres seulement), et de sa prévision de capacité maximale de sorption. Tous les modèles apparentés à Langmuir et à trois paramètres, en l'occurrence ceux de Redlich-Peterson, de Sips et de Toth, s'appliquent à l'ensemble des isothermes considérées, mais les courbes théoriques tracées sont pratiquement confondues avec le tracé de Langmuir. Ces résultats de modélisations d'isothermes pour les trois matériaux, sont obtenus pour des ensembles de points expérimentaux correspondants à des concentrations à l'équilibre qui assurent un profil de type L2 ; lorsque la concentration devient trop importante, nous avons constaté un recul de sorption, mais le recul conséquent, n'a jamais nécessité l'exclusion de plus de 2-3 points expérimentaux. Dans le souci de donner une description de l'isotherme globale (de type Lmx) de sorption nous avons d'abord appliqué, pour le sorbant non chimiquement modifié, le modèle de Redlich-Peterson qui est l'unique modèle (que nous connaissons) à présenter une équation mathématique susceptible de décrire la présence d'un maxima : la corrélation a été insuffisante, tandis que notre proposition d'une équation mathématique basée sur une modification du modèle de Toth a été accompagnée d'une description satisfaisante de l'ensemble de l'isotherme à 25 °C et à pH naturel, de sorption de bleu de méthylène sur les tiges de chardons non modifiées. Dans le cas des matériaux chimiquement traités, l'isotherme globale obtenue est de type Hmx et est convenablement décrite par le modèle classique de Redlich - Peterson de même qu'à l'aide de notre proposition.

Les calculs sur la base des résultats expérimentaux et/ou leurs modélisations, nous ont permis de faire le design d'un système "batch" pour exploiter le sorbant non modifié dans la décoloration de solutions synthétiques de bleu de méthylène. Ce schéma peut facilement être transposé aux matériaux traités.

Ce travail, a pour ambition une exploitation réelle sur effluents textiles, il doit se continuer avec toutes les expériences de fixation de colorants en solutés multiples de même nature puis de différentes natures, en présence d'électrolytes et à différents pH. L'utilisation de mélanges de sorbant sans traitement chimique avec des sorbants traités aux acides ou aux bases, devra être considérée pour répondre à la diversité de nature de colorants réellement présents dans un effluent textile. Des opérations répétitives de fixation qui n'attendent pas l'établissement d'équilibres de sorption-désorption sont envisageables pour un procédé plus rapide, avec transfert éventuel sur colonne. Cette ambition (plus ou moins réaliste!) est justifiée par la propriété d'endurance remarquable de ces tiges de chardons à l'ensemble des traitements subis.

# ANNEXES



REFERENCE : RC-E2-130	INDICE : 002	PAGE : 1/2
ISA - CNRS	Les clients	
<b>Détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du soufre en microanalyses</b>		

## 1. Spécificité de la microanalyse élémentaire organique

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N et O) ou quelques mg (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons.

**Les microanalyseurs organiques employés pour le dosage C, H, N et O sont conçus et fabriqués par le Service instrumentation dans l'Institut des Sciences Analytiques.**

## 2. Domaines des méthodes d'analyse

- ✚ Carbone: 0,10% à 100%
- ✚ Hydrogène : 0,3% à 16%
- ✚ Azote : 0,1% à 55 %
- ✚ Oxygène\* : 0,3% à 60 %
- ✚ Soufre : 0,1% à 100%

## 3. Principe de l'analyse

### 3.1. Détermination du carbone et de l'hydrogène.

Elle peut être effectuée sur 2 types d'appareils :

#### Microanalyseur C.H.N.

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique.

Références : Méthode d'analyses MA-E2-02 & MA-E2-12

#### Microanalyseur C.H.

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau et quantifiés par des détecteurs spécifiques infrarouges CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Références : Méthode d'analyses MA-E2-01 & MA-E2-75

### 3.2. Détermination de l'azote

Elle peut être effectuée sur 2 types d'appareils :

#### Microanalyseur C.H.N.

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote. Les oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire, séparés sur une colonne chromatographique du CO<sub>2</sub> et de l'eau issus de la combustion, avant d'être quantifiés par un détecteur à conductibilité thermique.

Références : Méthode d'analyses MA-E2-02 & MA-E2-12

#### Microanalyseur N

##### Méthode DUMAS

Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote réduits en azote moléculaire. Le dioxyde de carbone et l'eau issus de la combustion sont piégés sur de l'ascarite et du perchlorate de magnésium. L'azote est quantifié par un détecteur à conductibilité thermique.

Références : Méthode d'analyses MA-E2-19

REFERENCE : RC-E2-130	INDICE : 002	PAGE : 2/2
ISA - CNRS	Les clients	
<b>Détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du soufre en microanalyses</b>		

### 3.3. Détermination de l'oxygène

#### Microanalyseur Oxygène

Pyrolyse totale du prélèvement analytique à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse obtenu est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120°C.

Le monoxyde de carbone est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge CO.

La méthode s'applique aux composés organiques et pour les autres seuls les échantillons contenant les éléments suivants peuvent être analysés (C, H, N, O, S, Cl, Br, I, Pb, Co, Cu, Sn, Hg)

Méthode d'analyses MA-E2-13

### 3.4. Détermination du soufre.

#### Analyseur LECO SC 144

Combustion totale du prélèvement analytique à 1350°C sous courant d'oxygène. Le soufre des échantillons est transformé en dioxyde de soufre. Le dioxyde de soufre est quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

Méthode d'analyses MA-E2-11

## 4 Incertitudes de mesures

L'estimation des incertitudes se fait par le passage de substances de références, mesurées comme des points inconnus. Les écarts entre les valeurs théoriques et ces valeurs de contrôles mesurées ont été quantifiées.

En fonction de ces résultats obtenus sur l'ensemble des gammes de mesures, et des analyseurs il a été défini des écarts maximum tolérés (EMT) et qui correspondront à l'estimation de la mesure pour chaque élément en fonction des teneurs déterminées.

Eléments	Gammes de mesure	Incertitude de mesure (% absolu)
Carbone	1 - 30 %	0,30 %
	30 - 75 %	0,40 %
	75 - 100 %	0,50 %
Hydrogène	0,30 - 3%	0,20 %
	3 - 15%	0,30 %
Azote	0,30 - 3 %	0,20 %
	3 - 25 %	0,30 %
	25 - 40 %	0,40 %
	> 40 %	0,50 %
Oxygène	0,30 - 20 %	0,30 %
	20 - 40 %	0,40 %
	> 40%	0,50 %
Soufre	0,30 - 10 %	0,30 %
	10 - 25 %	0,40 %
	25 - 50 %	0,50 %
	> 50 %	1,00%

Tableau récapitulatif des incertitudes de mesures en fonction des teneurs

## ANNEXE 2 :

### M.E.B. REMARQUES SUPPLÉMENTAIRES

La microscopie électronique à balayage permet l'observation d'échantillons massifs, sans préparation particulière, avec une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de fois plus grande qu'en optique et permettant l'observation d'échantillons à très fort relief) et une résolution spatiale en image pouvant atteindre le nanomètre autorisant des grossissements pouvant dépasser 100 000 (Jacky Ruste, [http://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial\\_meb.htm](http://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial_meb.htm)) .

Avant l'observation, 3 spécimens (des plus plats) de l'échantillon sont déposés sur des supports en laiton : ils y sont collés grâce à des adhésifs doubles faces et conducteurs, en carbone. Dans un pulvérisateur cathodique Ion Splitter JFC-1100, une cible à 80% Au et 20% Pd, constitue la cathode ; tandis que l'anode est le support garni des pièces de l'échantillon. Un vide primaire est réalisé avec la cathode isolée, en vue de débarrasser l'échantillon des gaz ou liquides adsorbés. Cette étape peut durer 24 h pour purger convenablement l'échantillon. Dans une étape suivante, l'application d'un champ électrique puissant, ionise les particules de l'ambiance gazeuse ; celles-ci arrachent Au et Pd de la cible : un dépôt se fait à la fois sur la cloche recouvrant le pulvérisateur et sur l'échantillon ; ce dernier devient conducteur en surface. 5 mn sont requises en moyenne, pour un dépôt d'une épaisseur de  $\sim 5$  nm, suffisante à l'observation. Le support garni de l'échantillon ainsi apprêté, est introduit dans l'enceinte du microscope (sous vide) à une distance convenablement choisie de la lentille finale, (paramètre influant sur la résolution, la profondeur de champ). Il peut éventuellement être incliné suivant différents angles afin d'éviter que des électrons parasites s'accumulent à la surface de l'échantillon. En effet, un faisceau électronique très fin (électrons primaires produits par la sonde) balaie point par point et ligne après ligne la surface de l'objet. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière observée génèrent différents signaux, dont certains (électroniques) sont utilisés pour construire des images. Ces observations sous vide permettent de bombarder la surface observée avec plus d'électrons sur une aire plus restreinte, c'est-à-dire un grossissement plus important de l'image. Toutefois, ces collisions d'électrons peuvent craqueler la surface ; ainsi toute observation est de fait, celle d'une surface « dérangée » par la technique de l'observation.

### ANNEXE 3 :

#### INTRODUCTION AU POTENTIEL ZËTA.

Pour mieux cerner les déterminations de potentiel d'écoulement et de potentiel zêta les rappels suivants, nous ont semblé nécessaires. Ces rappels sont puisés dans la référence suivante:

Anthony Szymczyk (1999). Étude des propriétés électriques et électrocinétiques de membranes poreuses. Thèse de doctorat (chimie physique) de l'Université de Franche-Comté. (France). N° d'ordre 761.

-----

#### **- Charge de surface**

Lorsqu'un solide est mis au contact d'un milieu aqueux (ce dernier est notamment caractérisé par une constante thermodynamique d'autoprotolyse), des équilibres acido-basiques peuvent s'établir entre les groupements fonctionnels présents à la surface du solide et le milieu aqueux amphotère dans lequel il est immergé. Des sites de charge positive et/ou négative apparaissent, en fonction du pH du milieu. La distribution des charges à la surface n'est homogène, ni en signe ni en densité, toutefois une charge globale est observée à la surface et est de même signe que la charge des sites prépondérants. Si l'on note S un site de surface contenant un groupement fonctionnel, la charge sera globalement positive si le nombre des sites devenus  $\text{SH}^+$  est plus grand que le nombre des sites devenus  $(\text{S-H})^-$ ; et inversement.

#### **- Point de charge nulle, pcn**

C'est la valeur particulière de pH du milieu dans lequel le solide immergé, acquiert des charges positives et négatives, en nombre égal; c'est-à-dire une charge globale nulle. A  $\text{pH} < \text{pcn}$ , les protons du milieu aqueux se fixent en surface et augmentent le nombre des sites  $\text{SH}^+$ ; la surface est globalement chargée positivement. A l'inverse, la surface est globalement chargée négativement à  $\text{pH} > \text{pcn}$ .

La charge de surface dépend non seulement des propriétés des groupements de surface et du pH du milieu, mais aussi de la force ionique du milieu.

#### **- Double couche électrique**

La présence de sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution électrolytique, rend la distribution spatiale des ions au voisinage de cette surface, différente de celle observée dans la solution de cœur (loin de la surface) : Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les ions de charge opposée (contre-ions) et repoussent ceux de même charge (co-ions). Ces forces dérivent d'un potentiel électrostatique (exercé par la charge de surface), qui varie progressivement au sein d'une zone appelée "double couche électrique". Le modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) est le plus utilisé pour décrire cette double couche électrique; formée par la couche compacte et la couche diffuse, à l'interface solide-solution.

Les contre-ions s'accumulent au voisinage de la surface dans une couche très structurée, appelée couche compacte (ou couche de Stern), d'une épaisseur de l'ordre de quelques diamètres atomiques.

Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions "indifférents". Ils conservent leur sphère d'hydratation et leur distance minimale d'approche par rapport à la surface est caractérisée par un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE).

Dans le cas où les interactions ion-surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits "adsorbés spécifiquement". Ils présentent une affinité particulière pour la surface et ont tendance à s'adsorber spontanément même si la surface du solide n'est pas chargée (bien évidemment leur adsorption est davantage favorisée par l'existence d'une interaction électrostatique attractive avec la surface). Les forces supplémentaires mises en jeu peuvent être de nature physique (ex : forces de Van Der Waals) ou chimique (ex : liaisons covalentes). Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation. Dans ce cas, l'ion pénètre au-delà du PHE. La distance minimale d'approche d'un ion adsorbé spécifiquement est caractérisée dans le modèle GCSG, par un deuxième plan fictif appelé Plan d'Helmholtz Interne (PHI). (cf. Figure 1).

#### **- Potentiel zêta et point isoélectrique.**

Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte reste solidaire de la surface du solide. La couche diffuse et la couche compacte glissent donc l'une par rapport à l'autre. Le plan de glissement entre les deux couches est appelé « plan de cisaillement hydrodynamique ». Le potentiel électrocinétique, également appelé potentiel zêta ( $\zeta$ ), correspond au potentiel électrostatique régnant au niveau de ce plan de cisaillement hydrodynamique (cf. Figure 1) ; ce plan est généralement confondu avec PHE. Dans la plupart des cas, le potentiel zêta est considéré comme une bonne approximation du potentiel  $\Psi_d$ .

Le pH particulier pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique (pie). Il correspond au pH du milieu pour lequel la charge globale située au-delà du plan de cisaillement (surface + couche compacte) s'annule. A  $\text{pH} < \text{pie}$ , la charge globale située avant le plan de cisaillement est positive et la contre-charge présente dans la couche diffuse est constituée d'un excès d'anions (par rapport aux cations). À l'inverse, à  $\text{pH} > \text{pie}$ , la couche diffuse contient un excès de cations (par rapport aux anions), la charge de l'ensemble surface et couche compacte étant négative. Les ions indifférents n'affectent pas la valeur du pie, quelle que soit leur concentration, à la différence des ions adsorbés spécifiquement.

Le potentiel zêta et le point isoélectrique peuvent être déterminés à partir de la mesure expérimentale de différentes grandeurs électrocinétiques. Toutes les techniques électrocinétiques reposent sur la mise en mouvement tangentiel de l'une des deux phases par rapport à l'autre. Elles se distinguent entre elles par la nature de la force motrice appliquée (mécanique ou électrique) et par la phase mise en mouvement.

Tableau 1: Méthodes électrocinétiques.

Phase liquide	Force motrice		Phase solide
	Mécanique	Electrique	
Mobile	Potentiel d'écoulement	Electro-osmose	Stationnaire
Stationnaire	Potentiel de sédimentation	Electrophorèse	Mobile

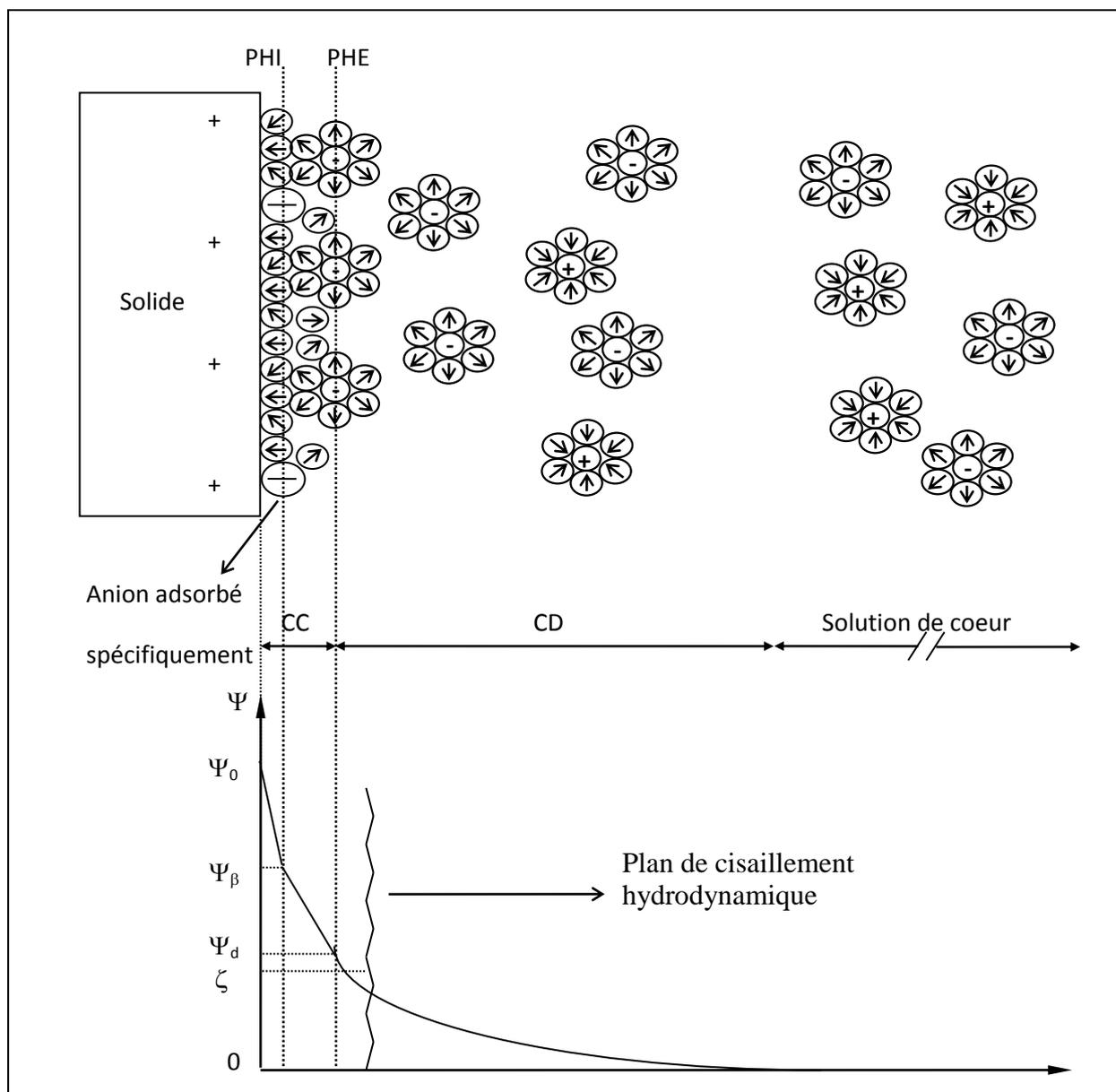


Figure 1 : Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution selon le modèle GCSG

PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ;  $\Psi_0$  : Potentiel de surface ;  $\Psi_\beta$  : Potentiel au PHI ;  $\Psi_d$  : Potentiel au PHE ;  $\zeta$  : Potentiel zêta.

#### ANNEXE 4



Photographies du zétamètre utilisé.

- À gauche : la cellule visible sur la face de l'appareil avec les jonctions noires vers les électrodes d'argent ; les jonctions blanches assurent la circulation de la phase liquide.
- À droite : 2 cuves pour contenir la phase liquide. Celle-ci est tantôt puisée dans une cuve et poussée vers la cellule puis, tantôt puisée dans la seconde cuve et le sens de circulation est inversé dans la cellule. Le retour à la cuve initiale se fait avec un incrément de pression. Au bout d'un certain nombre de cycles,  $\Delta P$  maximal est atteint et SP est affiché sur le moniteur.



**Publications faisant  
état des travaux**



## **Publications faisant état des travaux**

### **Communication orale internationale avec proceeding et comité de lecture**

HOUCINE BENAÏSSA, ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI. "Influence of some experimental parameters, on methylene blue sorption: kinetic from synthetic aqueous solutions using thistle stalks as a low cost sorbent".

*CD-ROM/Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Water Technology Conference (IWTC 2012), 7-10 May, 2012 – Istanbul, Turkey.*

*Copyright: 2012, Edition 2, ISBN: 978-977482-001-4.*

### **Publication internationale avec comité de lecture**

ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI, HOUCINE BENAÏSSA. (In press). "Spotted golden thistle stalks as a novel low-cost sorbent for methylene blue sorption from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics studies". *Environmental Engineering and Management Journal*.

### **Communication orale internationale avec comité de lecture**

HOUCINE BENAÏSSA, ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI. "Influence of temperature, on methylene blue sorption from synthetic aqueous solutions using thistle stalks: Kinetic and thermodynamic studies".

*7<sup>th</sup> Jordan International Chemical Engineering (JICHE 07) Conference. 4 – 6 November, 2014 – Amman, Jordan.*

### **Communications internationales par affiche (posters).**

HOUCINE BENAÏSSA, ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI. "Effet du pH sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène en solution aqueuse synthétique par des tiges de chardons".

**6<sup>ème</sup> Conférence Internationale : Ressources en eau dans le bassin méditerranéen (WATMED 2012), 10 – 12 octobre, 2012 - Sousse, Tunisie.**

HOUCINE BENAÏSSA, ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI. "Experimental and modelling studies on the sorption equilibrium of methylene blue sorption from synthetic aqueous solutions by thistle stalks as a novel sorbent".

**5<sup>ème</sup> Congrès International : Eaux, déchets & Environnement "Un défi millénaire" (EDE 5), 24-26 novembre, 2015. Settat, Maroc.**

### **Communication orale nationale**

HOUCINE BENAÏSSA, ZOUBIDA SENOUCI BEREKSI. "Essai de valorisation d'un matériau déchet d'origine biologique pour l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques en mode batch".

*1<sup>er</sup> Séminaire National sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SNEEZA), 19-20 avril, 2015. Ouargla, Algérie.*





## ملخص

: تشكل الأصباغ المنصبة في المخلفات السائلة الناتجة عن الصناعات النسيجية خطرا على البيئة لكونها مواد كيميائية ذات انحلال جد بطيء أحيانا. استعملنا أزرق المثلين في هذه الأطروحة كمثال لإزالة صبغ من محاليل مائية مصطنعة. هذا الصبغ ليس خطيرا وله خاصيات فيزيائية وكيميائية معروفة. عزل هذا الصبغ مدروس تحت زاوية الامتزاز بواسطة نفاية سلولوزية. ففي هذا النطاق جربنا مادة جديدة وهي عبارة عن قضبان نبتة " سنارية أصفر وقوس " و المعروفة باسم " اسري " في اللهجة المحلية بينما اسمها العلمي هو "*Scolymus maculatus L.*". تشمل الدراسات المقدمة في الأطروحة النقاط الآتية: أ- تشخيصات المادة الامتزازية قبل و\او بعد استعمالها. من بين هذه التشخيصات نذكر : حجم الجزيئات و الشحنة السطحية والمحتوى من المادة الخشبية و التركيبية المؤيية و المساحة المحددة بالوزن... و قد سخرت الوسائل الفيزيائية والكيميائية المناسبة للقياسات اللازمة. ب- دراسات تجريبية لحركية الامتزاز و ذلك من خلال تغيير المعاملات الكلاسيكية كالتركيز الأولي و الحموضة و نسبة المادة الامتزازية المضافة لمحلول الصبغ... كما أجريت دراسات تجريبية لحالات التوازن من ظاهرة الامتزاز عند درجة حرارة ثابتة معينة. و لقد تمت دراسات نظرية لتعيين أفضل النماذج لوصف المعطيات التجريبية. ج- تجديد المادة الامتزازية بتخليصها من الصبغ و إعادة استعمالها مجددا. د- إجراء تغييرات كيميائية على المادة الامتزازية لتحفيز خصائصها ثم تعيين أفضل النماذج النظرية لوصف المعطيات التجريبية. النتائج المحصل عليها تشير إلى أن المادة الجديدة المدروسة و التي تعتبر مادة غير مكلفة هي مادة امتزازية واعدة في معالجة المياه الملوثة بأزرق المثلين.

**الكلمات المفتاحية :** الاشواك، سنارية أصفر وقوس ، استصلاح النفايات، أزرق المثلين، حركية، توازن، انتشار، نمذجة، تجديد، إعادة استخدام، البيئة، تغييرات كيميائية، تحليل مجهري، أشعة تحت الحمراء، كمون زيتية، نقطة انعدام الشحنة السطحية، مساحة BET

### Résumé :

Les colorants rejetés dans les effluents liquides des industries textiles, constituent des polluants notoires en raison de leur biodégradabilité parfois extrêmement lente. Dans cette thèse, le bleu de méthylène composé peu nocif, et dont les propriétés physico-chimiques sont établies, est pris comme exemple type de colorant à éliminer à partir de solutions aqueuses synthétiques. L'élimination du colorant est envisagée sous l'angle de la sorption sur un déchet cellulosique. Les tiges de Scolyme taché (*Scolymus maculatus L.*), une plante envahissante à port de chardons, ont été testées comme nouveau matériau sorbant. Les travaux réalisés ont concerné les points suivants : i) Caractérisations du sorbant avant et/ou après sorption : granulométrie, charge de surface, contenu lignocellulosique, composition centésimale, surface spécifique... Pour cela, les méthodes physico-chimiques appropriées ont été mises à profit. ii) Etudes expérimentales des cinétiques (en faisant varier divers paramètres comme concentration initiale, pH, doses de sorbant...) et des isothermes de sorption; puis modélisations. iii) Régénération et recyclage du sorbant. iv) Modifications chimiques du sorbant avec amélioration de ses performances; modélisations des résultats expérimentaux. À la lumière des résultats obtenus, la valorisation des tiges de chardons, à titre de sorbant low-cost s'avère prometteuse.

**Mots clés:** Chardons, Scolyme taché (*Scolymus maculatus L.*), valorisation, bleu de méthylène, sorption, batch, cinétique, équilibre, isotherme, diffusion, modélisation, Lagergren, pseudo-second ordre, Elovich, Avrami, Tobin, Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich-Peterson, Toth, RL, RNL, approximation justifiée, désorption, environnement, régénération, recyclage, réutilisation, modification chimique, potentiel zêta, ATR-FTIR, MEB, EDS, analyse centésimale, pcn, pie, BET.

### Abstract :

Dyestuffs rejected through liquid effluents from textile industries, are harmful pollutants, because of their very slow biodegradability. In this thesis, methylene blue as compound with low toxicity as well as with well-established physico-chemical properties is taken as an example of dyestuff which is to be removed from aqueous synthetic solutions. Such a removal is considered using sorption onto cellulosic waste. Spotted golden thistle (*Scolymus maculatus L.*) stalks have been tested as a new sorbent. Investigations deals with the following points: i) Characterization of sorbent before and/or after sorption: particle sizes, surface charge, lignocellulosic content, elemental composition, specific surface area... These characterizations have been carried using the suitable physico-chemical methods. ii) Experimental studies of the sorption kinetics (varying classical experimental parameters such as initial concentrations, pH, sorbent doses...) as well as sorption isotherms, and thereafter modelling. iii) Sorbent regeneration and recycling. iv) Chemical modifications of the sorbent with enhancement of its performances; modelling of experimental results. The thistle stalks tested prove promising to be used as a low-cost sorbent.

**Key-words:** Thistles, spotted golden thistle (*Scolymus maculatus L.*), waste reclamation, methylene blue, sorption, batch, kinetics, equilibrium, isotherm, diffusion, modelling, Lagergren, pseudo-second order, Elovich, Avrami, Tobin, Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich-Peterson, Toth, RL, RNL, justified approximation, desorption, environment, regeneration, recycling, reuse, environment, chemical modification, zeta potential, ATR-FTIR, SEM, SEM-EDS, micro-analysis, iep, pzc, BET.