



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de L'environnement

**ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BIO-ADSORPTION SELECTIVE EN
COLONNE (LIT FIXE) ET EN BATCH, POUR L'ELIMINATION DES
COLORANTS PRESENTS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS, ET
VALORISATION DE RESIDUS DU PROCEDE**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat Troisième cycle en Génie des Procédés
Option : Génie de L'environnement

Par
Zakaria LAGGOUN

Année Universitaire
2024-2025



Université de Constantine 3 Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département Génie de L'environnement

N° de série :
N° d'ordre :

**ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BIO-ADSORPTION SELECTIVE
EN COLONNE (LIT FIXE) ET EN BATCH, POUR L'ELIMINATION
DES COLORANTS PRESENTS DANS LES EFFLUENTS
INDUSTRIELS, ET VALORISATION DE RESIDUS DU PROCEDE**

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat Troisième cycle en Génie des Procédés
Option : Génie de L'environnement

Par

Zakaria LAGGOUN

Devant le Jury Composé de :

Salim BOUSBA	Président	Professeur	Université Constantine 3
Amel KHALFAOUI	Directrice	Professeur	Université Constantine 3
Mounira KOLLI	Examinatrice	MCA	Université Constantine 3
Nabil BOUGDAH	Examineur	Professeur	Université 20 Aout 1955
Amel ALOUI	Examinatrice	MCA	ENSET Skikda
Fatiha BENMAHDI	Examinatrice	MCA	Université Batna 1
Ouahida LOUAER	Invitée	Professeur	Université Constantine 3

Année Universitaire
2024-2025

REMERCIEMENTS

Avant tout, je rends grâce à Dieu, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la santé, la patience et le courage nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Madame KHALFAOUI Amel**, Professeure à l'Université de Constantine 3, pour son encadrement rigoureux, ses conseils éclairés et son soutien inestimable tout au long de ce travail. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour le temps qu'elle m'a consacré, pour la qualité de son accompagnement scientifique dont j'ai grandement bénéficié, ainsi que pour sa bienveillance, sa patience et son implication continue. Grâce à elle, j'ai acquis de solides connaissances que je garderai précieusement tout au long de ma carrière.

J'adresse également mes sincères remerciements aux équipes des établissements ayant accueilli mes recherches expérimentales :

- Le **Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE)** de la Faculté de Génie des Procédés de l'Université Constantine 3 – Salah Boubnider,
- Le **Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine (CRBT)**,
- Et le **Laboratoire du Département de Génie Civil, Architecture et Génie de l'Environnement** de l'Université de Naples (Italie).

Je remercie chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail :

- **Mr. BOUSBAA Salim**, Professeur à l'Université de Constantine 3,
- **Mme KOLLI Mounira**, Maître de conférences (MCA) à l'Université de Constantine 3,
- **Mr. BOUGDAH Nabil**, Professeur à l'Université du 20 Août 1955 – Skikda,
- **Mme ALOUI Amel**, Maître de conférences (MCA) à l'ENSET Skikda,
- **Mme BENMAHDI Fatiha**, Maître de conférences (MCA) à l'Université de Batna 1.

Je tiens également à remercier le **Professeur DERBAL Kerroum** de l'École Nationale Polytechnique de Constantine, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et sa générosité scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à **Mr. ABDESSEMED Ala**, Maître de recherche au CRBT, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire. Je n'oublie pas son équipe, en particulier **Mme Karima**, pour son accueil, sa collaboration et les excellentes conditions dans lesquelles une grande partie de ce travail a pu se dérouler.

Je tiens à remercier sincèrement **Mr. MASSIMILIANO Fabriccino**, Professeur à l'Université Degli Studi de Naples (Italie), ainsi que son assistante **Mme POLICASTRO Grazia**, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et permis de mener à bien une partie de mes recherches à l'international.

Je n'oublierai jamais **le Professeur LOUAR Ouahida** pour ses conseils avisés, son soutien moral constant, et sa générosité scientifique. Merci pour la confiance accordée et pour m'avoir permis d'accéder à l'équipement nécessaire dans son laboratoire.

Enfin, je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à **Mme LAROUS Soumia** et **Mme ZAMOUCHE Meriem**, Maîtres de conférences, pour leur encadrement bienveillant, leurs encouragements et leur appui déterminant tout au long de mes parcours de Licence et de Master.

DEDICACES

À **mon grand maître**, celui qui m'a appris à dire la vérité, à me tenir debout avec dignité, à défendre la liberté de l'Algérie, les droits et les valeurs, et à vivre fier de mes racines et de mes ancêtres :

Mon père, LAGGOUN Rabah.

Que Dieu te préserve et t'accorde une longue vie.

À **la princesse de mon cœur**, celle qui m'a appris à prononcer mes premiers mots, qui a été mon soutien face aux vents les plus violents, mon repère dans l'épreuve et mon refuge dans la tempête :

Ma mère, SAADOUNI Mira.

Que Dieu te récompense pour ton amour infini.

À **mes frères et sœurs**, vous êtes ma force après Dieu et nos parents.

Je serai toujours votre protecteur et votre soutien indéfectible.

Grâce à vous, je vis dans un équilibre parfait entre la ténacité des frères et la tendresse des sœurs :

Hamza, Hania, Abbas, Ali, Sabrina.

Aux **enfants et avenir de notre famille**, joyaux de nos cœurs et espoir des générations futures :

Tadjeddine, Amani Hibat-errahmene, Mira Sadjidat-errahmene, Mohamed Abdelbasset, Asil, Chahine Abd-essameud.

Que Dieu vous bénisse et vous protège.

À **mes grands-parents**, que Dieu vous accorde Sa miséricorde et vous élève parmi les justes et les chouhada :

LAGGOUN Mohamed, Aïssa, Mezaache, Akila, et ma chère grand-mère MAZZI Cherifa.

Votre mémoire reste vivante dans chaque ligne de ce travail.

Enfin, à **mes amis fidèles**, compagnons sincères dans les moments de joie comme dans les épreuves :

ZEGHAD Mouatez, MECHATI Sabrina, EL HADEF Kenza, GHOMRANI Fadia,
et tous les autres que le cœur n'oublie pas, même si la plume ne peut tous les nommer.

TABLE DE MATIERE

	Page
LISTE DE FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	vii
RESUME.....	ix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
 CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Partie A : Pollution aquatique par les colorants	4
Introduction	4
A.1 Généralité sur la Pollution.....	4
A.1.1 Définition.....	4
A.1.2 Types de pollution	4
A.2 Catégories de polluants	5
A.2.1 Polluants naturels.....	5
A.2.2 Polluants artificiels	5
A.3 Les colorants	6
A.3.1 Historique des colorants	6
A.3.2 Définition d'un colorant	7
A.3.3 Propriétés physico-chimique des colorants	8
A.3.4 Classification des colorants	8
A.4 Règlementation et norme	12
A.5 Procèdes de traitement des rejets colorés	12
A.5.1 Traitements physiques	13
A.5.2 Traitements chimiques.....	13
A.5.3 Traitements biologiques	13
A.6 Impact des colorants sur l'homme et l'environnement	15
A.6.1 Impact sur l'environnement.....	15
A.6.2 Impact sur la santé humain	16
Conclusion.....	16
Parie B: Procède d'adsorption (mode Batch et en continue).....	17
Introduction	17
B.1 Adsorption en Batch (discontinue).....	17
B.1.1 Définition de l'adsorption.....	17
B.1.2 Les types d'adsorption.....	19
B.1.3 Descriptions de mécanismes d'adsorption	19
B.1.4 Les facteurs influençant l'adsorption	20
B.1.5 Les critères de sélection de l'adsorbant	21
B.1.6 Classification des adsorbants.....	21
B.1.7 Isothermes d'adsorption	22
B.1.8 Modèles isothermes d'adsorption.....	25

B.1.9 Modèles cinétiques	27
B.2 Adsorption sur colonne (adsorption en continue)	27
B.2.1 Classification des colonnes d'adsorption a lit fixe	27
B.2.2 Avantages et inconvénients de l'adsorption sur colonne.....	29
B.2.3 Approche d'adsorption sur colonne à lit fixe	30
B.2.4 Analyse mathématique de la courbe de percée.....	32
B.2.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption sur colonne a lit fixe.....	33
B.3 Travaux réalisés dans le domaine d'adsorption (en batch et en colonne).....	34
B.3.1 Adsorption des colorants en Batch	34
B.3.2 Adsorption en batch par les coquillages de coque.....	38
B.3.3 Adsorption sur colonne par les coquillages de coque.....	43
Conclusion.....	43
Partie C: Généralité sur les plan d'expérience.....	45
Introduction	45
C.1 Présentation de plan d'expérience.....	45
C.2 Démarche de plan d'expérience	45
C.3 Les avantages de plan d'expérience	46
C.4 Les types de plan d'expérience	46
C.4.1 Plan de criblage	46
C.4.2 Plan d'optimisation.....	46
C.4.3 Plan de mélange.....	46
C.5 Les plans d'expériences les plus applicable	46
C.5.1 Plan Factoriel.....	46
C.5.2 Méthodologie de surface de réponse	47
C.6 Analyse du plan de surface.....	49
C.6.1 Analyse mathématique	49
C.6.2 Analyse statistique du modèle	49
C.6.3 Analyse graphique	51
C.7 Logiciels de plan d'expériences	51
Conclusion.....	51

CHAPITRE II

METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	52
Introduction.....	52
2.1 Sélection et préparation du bio-adsorbant	52
2.1.1 Sélection du bio-adsorbant.....	52
2.1.2 Préparation du bio-adsorbant	53
2.2 Technique de caractérisations du bio-adsorbant	54
2.2.1 Caractérisation physico-chimique	54
2.2.2 Caractérisation morphologique et structurale	55
2.3 Procédures et protocoles expérimentaux	56
2.3.1 Méthode d'analyse des solutions colorées	56
a. Réactifs colorés	56
b. Préparation des solutions colorées	57
c. Principe de la spectroscopie UV-visible	57
d. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	58
e. Courbe d'étalonnage	58

2.3.2	Protocoles expérimentaux	60
a.	Processus de bio-adsorption des colorants en batch (discontinue)	60
b.	Etude de la sélectivité des colorants en Batch.....	60
c.	Modélisation et optimisation du processus de bio-adsorption par plan d'expérience.....	61
d.	Application du procédé de bio-adsorption au traitement d'un effluent réel de textile	62
e.	Processus de bio-adsorption des colorants en colonne à lit fixe	63
f.	Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie.....	63

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS DU BIOADSORBANT	65
Introduction.....	65
3.1 Caractérisations de bio-adsorbant.....	65
3.1.1 Caractérisations physico-chimiques du bio-adsorbant.....	65
3.1.2 Caractérisations morphologiques et texturales.....	66
a. Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	66
b. Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	67
c. Analyse de Diffraction des rayons X (DRX)	70
d. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	70
e. Analyse de Rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	72
f. Analyse par BET (Brunauer – Emmet – Teller)	74
Conclusion	76

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DESCUSION.....	77
4.1 Bio-adsorption sélective en batch des colorants de textile	77
4.1.1 Etude paramétrique de la bio-adsorption sélective en batch.....	77
a. Effet du temps de contact	77
b. Effet du rapport solide liquide.....	78
c. Effet de la concentration initiale	80
d. Effet du pH.....	84
e. Effet de l'agitation.....	86
4.1.2 Etude cinétique de la bio-adsorption.....	88
a. Modèle de Lagergren (Pseudo premier ordre).....	88
b. Modèle de Blanchard (Pseudo deuxième ordre)	90
4.1.3 Mécanisme d'adsorption	92
a. Modèle de Weber et Morris	92
b. Modèle Boyd	95
4.1.4 Isothermes d'adsorption	95
a. Modèle de Langmuir	96
b. Modèle de Freundlich.....	101
c. Modèle de Temkin	102
d. Modèle Dubinin Radushkovich (D-R)	103
e. Modèle d'Elovich.....	104
f. Modèle BET	105

4.1.5	Etude thermodynamique	108
4.1.6	Etude la sélectivité	110
a.	Sélectivité de système binaire (RD 81 + VC-H3G) et (RT + VC-H3G)	111
b.	Sélectivité par le critère de masse Molaire.....	113
4.2	Modélisation et optimisation du processus de la bio-adsorption par plan d'expérience Box Behnken	113
4.2.1	Etude de la bio-adsorption de colorant Rouge direct 81	113
a.	Domaine d'étude	113
b.	Conception du plan Box-Behnken	114
c.	Modèle mathématique	115
d.	Analyse statistique et validation du modèle	115
e.	Analyse graphique du modèle	117
f.	Optimisation	118
4.2.2	Etude de la sélectivité des colorants de textile Par plan Box Behnken.....	120
a.	Critère de sélection et domaine d'étude	120
b.	Conception du plan Box Behnken.....	120
c.	Modèle mathématique	120
d.	Analyse statistique de modèle	121
e.	Analyse graphique de modèle	122
f.	Optimisation	127
g.	Etude de la sélectivité.....	128
4.3	L'application du bio-adsorbant (coquille de coque) sur un effluent de textile réel.....	129
4.4	Bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe.....	130
4.4.1	Paramètres influençant la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire	130
a.	Effet de la hauteur du lit.....	130
b.	Effet du débit d'alimentation.....	131
c.	Effet de la concentration initiale de l'effluent.....	132
4.4.2	Etude de la sélectivité d'un mélange binaire dans la bio-adsorption en colonne 133	
4.4.3	Modélisation de la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire	137
a.	Modèle de Thomas	137
b.	Modèle de Yoon-Nelson	139
c.	Modèle Adam Bohart	141
d.	Modèle de durée d'Entretien de la Profondeur du Lit (BDST)	143
4.4.4	Comparaison entre la bio-adsorption dynamique des systèmes mono-soluté et multi soluté (système binaire)	144
4.5	Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie	146
4.5.1	Etapas de fabrication de matière première (clinker)	146
4.5.2	Analyse du calcaire CICA et du résidu contaminé par les colorants dans le procédé de bio-adsorption dynamique	146
a.	Titre chimique (TH) et perte au feu (PAF)	146
b.	Compositions chimiques (méthode classique)	147
4.5.3	Analyse de clinker	147
a.	Compositions chimique (méthode classique).....	147
b.	Composition potentielle	148
	CONCLUSION GENERALE	149

BIBLIOGRAPHIE	153
ANNEXE A	
LES COURBE D'ETALONNAGE ET BALAYAGE SPECTRALE	171
ANNEXE B	
CARACTERISATIONS DU BIOADSORBANT AVEC LES RESULTATS D'ADSORPTION DU RD 81	173
ANNEXE C	
PROTOCOLES DE CARACTERISATIONS DANS LA PARTIE VALORISATION ..	175
ANNEXE D	
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	180

LISTE DE FIGURES

Figure		Page
1.1	Diffèrent types de pollution.....	4
1.2	Source de pollution de l'eau.....	5
1.3	Classification les colorants naturels.....	9
1.4	Représente la classification selon la charge ionique.....	10
1.5	Technologies de décoloration existantes.....	13
1.6	Impact des rejets colores de textile sur la sante humaines.....	16
1.7	Schéma d'adsorption (a) monocouche (b) multicouche.....	18
1.8	Représentation schématique de système ternaire avec les trois composantes et leurs interactions.....	18
1.9	Micanismes impliqué dans la processus de bio-adsorption.....	20
1.10	Classification des adsorbants.....	22
1.11	Classification les isothermes d'adsorption physique selon IUPAC.....	24
1.12	Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide selon Giles.....	25
1.13	Représentation du procédé d'adsorption sur colonne à lit fixe (a) même sens de la gravité (b) sens oppose de la gravité : (1) réservoir d'alimentation, (2) pompe péristaltique, (3) bio-adsorbant, (4) colonne d'adsorption et (5) réservoir de récupération.....	28
1.14	Adsorption en continu multiple en parallèles.....	29
1.15	Adsorption en continu multiple successive.....	29
1.16	Représentation de la courbe de percée.....	31
1.17	Représentation de la courbe de percée avec les temps de chaque étape... ..	31
1.18	Matrice de plan factoriel (a) 2 variables (b) 3 variables.....	47
1.19	Exemple sur le Plan Box Behnken de 3 facteurs.....	48
1.20	Exemple sur le plan composite central.....	49
2.1	Schéma explicatif de l'enchaînement de réalisation les essais expérimentaux.....	52
2.2	Schema de l'anatomie de la coquille de coque (<i>Cerastoderma edule</i>).....	53
2.3	Bioadsorbant (coquille de coque) et zone de collection (djeneh-jijel, Algérie).....	53
2.4	Etapes de préparation de la coquille de coque.....	54
2.5	Instrument de caracterisation	56
2.6	Balayage spectrale et courbe d'étalonnage des colorants : (a) RD 81 (λ_{RD} $_{81}=509.8$ nm), (b) RT ($\lambda_{RT} = 521.4$ nm), (b) VC-H3G ($\lambda_{VC-H3G}= 672.2$ nm).....	59
2.7	schéma de dispositif expérimentale de la bio-adsorption en batch (discontinu).....	60
2.8	Schema et dispositif expérimentale de l'étude de la sélectivité.....	61
2.9	Enchainement d'utilisation de plan d'expériences.....	61
2.10	Schéma de dispositif expérimental de la bio-adsorption sur colonne (continu) : (1) bassin d'alimentation, (2) pompe péristaltique, (3) lit fixe, (4) la colonne et (5) bassin de récupération.....	63
2.11	Etapes de production de Ciments.....	64
3.1	Propriétés physico-chimiques et morphologiques étudiées.....	65
3.2	Thermogrammes (a) ATG/ (b) DSC de la coquille de coque.....	66
3.3	FTIR de la coquille de coque poudre.....	68
3.4	FTIR de la coquille de coque après adsorption (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	69

3.5	Diffractogramme de la coquille de coque (CC) avant et après adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G.....	70
3.6	Micrographie de la coquille de coque	71
3.7	Micrographie de la coquille de coque après adsorption de colorant RD 81.....	71
3.8	Micrographie de la coquille de coque après adsorption de colorant RT...	72
3.9	Micrographie de la coquille de coque après adsorption de colorant VC-H3G.....	72
3.10	EDX de la coquille de de coque (a) avant et après adsorption (b) RD 81, (c) RT et (d) VC-H3G.....	73
3.11	Isotherme adsorption –désorption de N ₂ pour CC.....	75
3.12	Forme linéaire de BET d’adsorption N ₂ pour la coquille de coque (CC)..	75
4.1	Effet du temps de contact sur la capacité de rétention des colorants : RD 81, RT et VC-H3G ; Conditions : V=300 tpm, r=10 g.L ⁻¹ , T=22°C, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel}	78
4.2	Effet du rapport S/L sur la capacité de rétention du (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G;Conditions :V=300 tpm, T=22°C, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel}	79
4.3	Effet du rapport S/L sur le pourcentage d’élimination du RD 81(a), RT (b) et CG-H3G (c) ; Conditions : V=300 tpm, r=10 g.L ⁻¹ , T=22°C, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel}	80
4.4	Effet de la concentration sur la capacité de rétention du RD 81 (a),RT (b) et VC-H3G (c) ;Conditions :V=300 tpm, r=10 g.L ⁻¹ , T=22°C, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel}	81
4.5	Effet de la concentration sur le pourcentage d’elimination a l’equilibre du Rouge Direct 81(a),Rouge Terasil (b) et Vert Cibacron(c) ; Conditions :V=300 tpm, r=10 g.L ⁻¹ , T=22°C, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel}	82
4.6	Effet de la Température sur la capacité de rétention du RD 81 (a), RT (b) et VC-H3G (c) ; Conditions : V=300 tpm, r=10 g.L ⁻¹ , C ₀ (RD81, RT, VC) =10 mg/L, pH _{RD 81, RT, VC-H3G} =pH _{naturel} ,	83
4.7	Effet du pH _{initial} sur la capacité d’adsorption maximale ; conditions : r=10 g.L ⁻¹ , V=300 tpm, C ₀ (RD81, RT, VC)=10 mg.L ⁻¹ , T=22°C.....	85
4.8	Effet de la vitesse d’agitation sur la capacité de rétention du RD 81 (a), RT (b) et VC (c) ; Conditions : r=10 g.L-1, C ₀ (RD81, RT, VC) =10 mg/L, T=22°C, pH _(RD81, RT, VC) =6.04.....	87
4.9	Representation lineiare et non lineiare du Modèle cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre de l’adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (C) VC-H3.....	89
4.10	Représentation linéaire et non linéaires du Modèle cinétique du pseudo 2 ^{eme} ordre de l’adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.....	92
4.11	Représentation graphique linéaires du modèle de Weber et Morris de l’adsorption du :(a)RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.....	93
4.12	Représentation graphique du modèle de Boyd de l’adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.....	95
4.13	Isothermes d’adsorption à l’équilibre du RD 81, RT et VC-H3G (T=22°C).....	96
4.14	Représentations graphique linéaires des isothermes de Langmuir pour le colorant RD 81.....	98
4.15	Représentations graphique linéaires des isothermes de Langmuir pour le colorant RT.....	99

4.16	Représentations graphique linéaires des isothermes de Langmuir de colorant VC-H3G.....	100
4.17	Représentations graphiques linéaires de modèle de Freundlich de l'adsorption.....	102
4.18	Représentations graphiques linéaires de modèle de Tamkin pour le colorant :(a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	103
4.19	Représentations graphiques linéaires de modèle de D-R de l'adsorption pour le colorant :(a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	104
4.20	Représentations graphiques linéaires de modèle d'Elovich de l'adsorption pour le colorant :(a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	105
4.21	Représentations graphiques linéaires de modèle de BET de l'adsorption pour le colorant :(a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	106
4.22	Variation de coefficient de séparation de l'adsorption (R_L) en fonction de la concentration initiale de : (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	108
4.23	Représentations graphique de l'équation de Van't Hoff pour la bio-adsorption du RD 81, RT et VC-H3G.....	109
4.24	Affinité du RD 81, RT et du VC-H3G vis à vis CC ; individuellement et mélangés (a) système (RD 81+VC-H3G) et (b) système (VC-H3G+RT) ; Conditions : $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $T =22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$	110
4.25	Représente l'adsorption relative de système (RD 81+VC-H3G) ; Conditions : $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $T =22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$	111
4.26	Sélectivité d'adsorption de système (RT+VC-H3G) ; Conditions : $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $T =22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$	112
4.27	Representation graphique $R_{\text{exp}} (\%) =f [R_{\text{pred}} (\%)]$	115
4.28	Surfaces et contours de réponses :(a) masse de bioadsorbant-concentration initiale, (b) pH-concentration initiale et (c) pH- masse de bioadsorbant.....	118
4.29	Optimisation numérique de processus de bioadsorption du RD 81 sur CC.....	119
4.30	Expérience du bioadsorption de colorant RD 81 avec les conditions optimale : $C_0=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=2$, $m=1.5$, $t=60 \text{ min}$, $T=22^\circ\text{C}$	119
4.31	Surfaces et contours de l'effet de masse de bio-adsorbant et le temps de contact sur le pourcentage d'élimination en fonction de type de colorant :(a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.....	124
4.32	Surfaces et contours de l'effet de type de colorant et le temps de contact sur le pourcentage d'élimination en fonction de masse de bio-adsorbant :(a) $m=0.3 \text{ g}$, (b) $m=0.9 \text{ g}$ et (c) $m=1.5\text{g}$	125
4.33	Surfaces et contours de l'effet de masse de bio-adsorbant et le type de colorant sur le pourcentage d'élimination en fonction de type de colorant :(a) 30 min , (b) 45 min et (c) 60 min.....	126
4.34	Optimisation numérique de processus de bioadsorption du RD 81, RT et VC-H3G.....	127
4.35	Expériences expérimentaux du bioadsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G dans les conditions optimale : $C_0=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6.04$, $m=1.17 \text{ g}$, $t=60 \text{ min}$, $T=22^\circ\text{C}$	128
4.36	Modélisation l'effet de temps de contact sur la sélectivité des colorant	

	RD 81, RT et VC-H3G ($T=22^{\circ}\text{C}$, $m=1.17\text{g}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=6.04$, $C_0_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=10\text{ mg/L}$).....	128
4.37	Modélisation l'effet de masse de bio-adsorbant sur la sélectivité des colorant RD 81, RT et VC-H3G ($T=22^{\circ}\text{C}$, $m=1.17\text{g}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=6.04$, $C_0_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=10\text{ mg/L}$).....	129
4.38	Effet de rapport S/L sur le pourcentage de réduction de turbidité ; Conditions : $V=300\text{ tpm}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$	129
4.39	Effet de la hauteur de lit sur les courbes de perce de l'adsorption de mélange : (a) RD 81 et (b) VC-H3G ; conditions : $C_0=20\text{ mg.L}^{-1}$, $Q=7\text{ ml.min}^{-1}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{mélange}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$	131
4.40	Effet de débit sur l'évolution de courbes de percée de mélange de colorants : (a) RD 81 et (b) VC-H3G ; conditions : $C_0=20\text{ mg.L}^{-1}$, $Z=5\text{ cm}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{mélange}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$	134
4.41	Effet de concentration de mélange de colorants sur l'évolution des courbes de percée ; conditions : $Z=5\text{ cm}$, $Q=7\text{ ml.min}^{-1}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{mélange}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$	135
4.42	Comparaison entre les courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G dans le mélange pour les différents effets : Hauteur de lit, concentration initiale, Débit d'effluents.....	138
4.43	Capacité d'adsorption et taux d'élimination des colorants RD 81, et VC-H3G en mélange, en fonction de différents paramètres : (a) Hauteur du lit, (b) Débit d'alimentation et (c) Concentration initiale	135
4.44	Représentations linéaires du modèle de Thomas pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants: (a) RD 81 et (b) VC-H3G	138
4.45	Représentations linéaires du modèle de Yoon-Nelson pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants (a) RD 81 et (b) VC-H3G	140
4.46	Représentations linéaires du modèle de Bohart-Adams pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants (a) RD 81 et (b) VC-H3G	142
4.47	Représentations linéaires du modèle de BDST du mélange des colorants (a) RD 81 et (b) VC-H3G.....	144
4.48	Comparaison entre les courbes de percée dans les systèmes simple et binaire :(a) RD 81 et (b) VC-H3G : $C_0=20\text{ mg.L}^{-1}$, $Q=7\text{ ml.min}^{-1}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}$	145
4.49	Etapas de fabrication de clinker.....	146
4.50	Titre chimique (TH) et perte au Feu (PAF) dès l'échantillon : expérimentale et de GICA.....	147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Classification selon la configuration et le mode d'élimination dans l'écosystème	6
1.2	Les groupes chromophores et auxochromes.....	8
1.3	Représente les types des colorants leurs description, application et le pourcentage de fixation.....	10
1.4	Classification des colorants selon le groupement chromophore.....	12
1.5	Valeurs limites de rejet dans les industries de textile.....	12
1.6	Technologies de décolorations avec leurs avantages et inconvénients...	14
1.7	Les différences entre la chimisorption et physisorption.....	19
1.8	Différents types des isothermes avec leurs descriptions.....	22
1.9	Classification des isothermes d'adsorption liquidesolide.....	24
1.10	Représente certain isothermes de deux et trois paramètres.....	25
1.11	Représente quelque modèle cinétique.....	27
1.12	Paramètres de performances de la colonne à lit fixe.....	32
1.13	Modèle de l'adsorption sur colonne.....	33
1.14	Matrice de 2 variables.....	47
1.15	Matrice de 3 variables.....	47
1.16	Analyse de la variance.....	49
1.17	Sources de la variation et leur forme mathématique.....	50
1.18	Principaux logiciel appliqués des plans d'expériences avec leurs sites internet.....	51
2.1	Propriétés physicochimiques du RD 81, RT et VC-H3G.....	57
2.2	Caractéristiques de rejet réel COTEX Batna.....	62
3.1	Caractérisations physique et chimique de la Coquille coque.....	65
3.2	Perte de masse de la coquillage de coque	67
3.3	Bande d'absorption IR de coquillage de coque.....	68
3.4	Comparaison du nombre d'ondes (cm^{-1}) de la coquille de coque avant (CC) et après adsorption (CC- RD 81, CC-RT, CCVC).....	76
3.5	Comparaison entre la surface obtenue par l'analyse de BET de la coquille de coque et d'autres adsorbants bruts	77
4.1	Paramètres et domaine d'étude.....	79
4.2	Représente la capacité d'adsorption à l'équilibre pour différents rapport étudiés.....	88
4.3	Représente la capacité d'adsorption pour différents température étudiés ($t=60\text{min}$).....	81
4.4	Effet de vitesse d'agitation sur le pourcentage d'élimination de RD 81, RT et VC-H3G ($t_e=60\text{ min}$).....	88
4.5	Paramètres cinétique de modèle linéaire et non linéaire de pseudo 1 ^{er} ordre.....	90
4.6	Paramètres cinétique de représentations linéaire et non linéaire de modèle cinétique de pseudo 2 ^{ème} ordre.....	91
4.7	Paramètres de modèle de Weber et Morris pour RD 81.....	94
4.8	Paramètres de modèle de Weber et Morris de l'adsorption du RD 81 ($C_0=200\text{ mg.L}^{-1}$; $C_0=300\text{ mg.L}^{-1}$).....	94
4.9	Paramètres de modèle de Weber et Morris de l'adsorption du RT.....	94
4.10	Paramètres de modèle de Weber et Morris de l'adsorption du VC-H3G.....	94
4.11	Isothermes d'adsorption de Langmuir avec leurs paramètres.....	101

4.12	Paramètres des isothermes d'adsorption pour RD 81, RT et VC-H3G	107
4.13	Valeurs de RL et leur description.....	107
4.14	Paramètres thermodynamiques pour RD 81, RT et VC-H3G.....	109
4.15	Facteurs et le domaine d'études de bio-adsorption du RD 81 sur CC (T=22°C).....	114
4.16	Matrice de conception le plan Box Behnken du bioadsorption de RD 81 sur CC.....	114
4.17	Analyse la variance (ANOVA) de modèle de bio-adsorption de RD 81 sue CC.....	115
4.18	Application du teste Student sur le modèle de bioadsorption de RD 81 sur CC.....	116
4.19	Comparaison entre les résultats optimale expérimentale et prédit par le modèle.....	119
4.20	Facteurs et domaine d'étude de bio-adsorption du RD 81 sur CC...	120
4.21	Matrice de conception le plan Box Behnken du bioadsorption de RD 81, RT et VC-H3G sur CC	120
4.22	Analyse la variance (ANOVA) de modèle de bio-adsorption de RD 81, RT et VC-H3G sue CC.....	121
4.23	Application le test Student sur le modèle de bioadsorption sélective de RD 81, RT et VC-H3G sur CC.....	122
4.24	Données d'optimisation du processus de bio-adsorption sélective des colorants RD81, RT et VC-H3.....	127
4.25	Facteurs et domaine d'étude.....	130
4.26	Effet de la Hauteur de lit sur les paramètres des courbes de percée.....	131
4.27	Effet de débit d'alimentation sur les paramètres des courbes de percée	132
4.28	Effet de concentration initial des colorants sur les paramètres des courbes de percée.....	133
4.29	Paramètres des courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G en mélange en fonction des différentes parametres : Hauteur de lit, Concentration et Débit.....	134
4.30	Paramètres du modèle de Thomas pour différents conditions.....	138
4.31	Paramètres du modèle de Yoon-Nelson pour différents conditions.....	140
4.32	Paramètres du modèle de Bohart-Adams pour différents conditions...	142
4.33	Paramètres du modèle de BSDT.....	144
4.34	Comparaison des paramètres des courbes de percée dans le système simple et le mélange binaire.....	145
4.35	Compositions chimiques de calcaire (GICA) et l'échantillon de coquilles de coque.....	147
4.36	Compositions chimique du clinker (GICA) et du clinker de notre échantillon.....	148
4.37	Compositions potentielle du clinker (GICA) et du clinker obtenu a partir du residu du procédé de bioadsorption.....	148

LISTE DES ABBREVIATIONS

A	Absorbance	
Ar	Adsorption relative	
Ar	Adsorption relative	
ANOVA	Analyse de variance	
ATG	Analyse thermogravimétrique	
A _T	constant de liaison à l'équilibre représente l'énergie maximale de liaison	[L.mg ⁻¹]
b _T	constant d'isotherme de Tamkin liée à la variation de l'énergie de sorption et l'énergie de liaison	[J/mol]
B _t	Constant de temps	[min ⁻¹]
B(t)	Fonction mathématique de F	
C _e	concentration de l'adsorbat à l'équilibre	[mg.L ⁻¹]
C _t	concentration de l'adsorbat à un temps t en solution	[mg.L ⁻¹]
C ₀	concentration initiale de l'adsorbat en solution.	[mg.L ⁻¹]
CC	Coquillage de coque	
C _{int}	Epaisseur de la couche limite	[mg.g ⁻¹]
C(%)	Taux de cendre	
DSC	calorimétrie différentielle à balayage	
DBO	Demande biochimique en oxygène	[mg.L ⁻¹]
DCO	Demande chimique en oxygène	[mg.L ⁻¹]
d	Diamètre de la particule	[µm]
DRX	Diffraction des rayons X	
EDX	Energie de dispersion à Rayons X	
FTIR	spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	
F _{Fisch}	Test de Fischer-Snedecor	
F crit	Valeur critique de Fischer-Snedecor	
H (%)	Taux d'humidité	
I ₀	Intensité de la radiation incidente.	
I	Intensité de la radiation transmise	
IG (%)	Taux de gonflement	
K _d	constant d'équilibre thermodynamique.	[L.g ⁻¹]
K _{int}	constant de diffusion interarticulaire.	[mg.min ^{-0.5} .g ⁻¹]
k _{AB}	constant de modèle de Bohart-Adams	[L/mg min]
K	constante de modèle BET	
k _{B DST}	constant de modèle de durée d'entretien de lit fixe	[L.min ⁻¹ .mg ⁻¹]
K _E	constant de modèle d'Elovich	[L.mg ⁻¹]
K _F	constante de modèle de Freundlich	[mg ¹⁻ⁿ .g ⁻¹ .L ⁿ]
K _L	constant de modèle de Langmuir	
k ₁	constant de modèle de Lagergren	[min ⁻¹]
k ₂	constant de modèle de pseudo second ordre	[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
k _{th}	constant de modèle de Thomas	[mL.min ⁻¹ . mg ⁻¹]
K _{int}	constante de vitesse de diffusion dans les pores	
k _{YN}	constant de modèle Yoon Nelson	[min ⁻¹]
m	La masse de l'adsorbant.	[g]
M ₀	La masse initiale de l'adsorbant	. [g]
MF	La masse final de l'adsorbant	. [g]
MSR	LA Méthodologie de surface de réponse	

MEB	Microscopie électronique à balayage	
N_A	Nombre d'Avogadro	[mol ⁻¹]
n	degré d'hétérogénéité	
NTU	Unité naphthalométrique	
pH	Potentiel d'hydrogène	
pH _{pzc}	Potentiel d'hydrogène à point de zéro charge	
P	Pression de gaz	
q _e	Capacité d'adsorption à l'équilibre	[mg.g ⁻¹]
q _{e cal}	Capacité d'adsorption à l'équilibre calculé par le modèle	[mg.g ⁻¹]
q _{e exp}	Capacité d'adsorption à l'équilibre de l'expérimentale	[mg.g ⁻¹]
q	Capacité d'adsorption à l'instant t	[mg.g ⁻¹]
q _{th}	Capacité d'adsorption obtenue par le modèle de thomas	[mg.g ⁻¹]
Q	Débit d'alimentation	[mL.min ⁻¹]
R ²	coefficient de détermination	
R ² _{adj}	coefficient de détermination ajusté	
R	constant des gaz parfait	[J .mol ⁻¹ . K ⁻¹]
R _L	Facteur de séparation	
S	Sélectivité	
SCT	Somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne	
SCM	Somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées	
S _{BET}	Surface spécifique de bioadsorbant	[m ² .g ⁻¹]
T	Température	[°C]
t	Temps de contact	[min]
t _e	Temps de contact à l'équilibre	[min]
t _{0.5}	Temps de demi-vie	[min]
t	Test de student	
t _{crit}	Valeur critique de Student	
V	quantité de gaz adsorbé	[m ³]
V _m	volume de gaz nécessaire pour former une couche	[m ³]
V _{mol}	volume molaire de gaz	[L.mol ⁻¹]
W	Vitesse d'agitation	
Z	Hauteur de lit	[cm]
σ_m	Section transversale moléculaire occupée par la molécule de gaz	[Å ²]
β	constant liée à l'énergie de sorption ;	
ε	Potentiel de Polanyi	
ΔG	énergie de Gibbs	[J.mol ⁻¹]
ΔS	Entropie	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔH	Enthalpie	[J.mol ⁻¹]
τ	temps nécessaire de perce 50 % de l'adsorbant.	[min]
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale	[nm]

RESUME

Cette thèse a pour objectif d'explorer l'utilisation d'un nouveau bio-adsorbant marin, à savoir les coquilles de coque, à l'état brut, dans le processus de bio-adsorption, pour dépolluer les rejets colorés et réduire au maximum la teneur en colorants présents dans les effluents industriels, comme le Rouge Direct 81 (RD 81), le Rouge Terasil (RT) et le Vert Cibacron H3G (VC-H3G).

Différentes caractérisations ont été appliquées pour évaluer les propriétés physico-chimiques (pH_{pzc} , taux d'humidité, taux de cendre, densité apparente, indice de gonflement) et morphologiques (FTIR, DRX, ATG-DSC, MEB-EDX, BET) du biomatériau (CC) avant et après bio-adsorption. La bio-adsorption des colorants en batch est efficace ($R \approx 100\%$) dans les conditions expérimentales suivantes : temps de contact = 60 min, dose = 10 g/L, $C_0 = 10$ mg/L, température = 22 °C, vitesse d'agitation = 300 rpm et pH très acide (pH = 2) pour les colorants RD 81, RT et VC-H3G. D'après l'étude cinétique, le modèle de pseudo-deuxième ordre est le modèle le plus couramment utilisé pour prédire la cinétique de bio-adsorption des colorants. De plus, l'étude de l'équilibre du processus de bio-adsorption à partir de différents isothermes montre que le modèle de Langmuir est le plus favorable pour prédire le processus de bio-adsorption. Dans la gamme de température étudiée, une étude thermodynamique sur les trois colorants a été effectuée pour évaluer le processus de bio-adsorption énergétiquement. L'analyse de la sélectivité des colorants au pH de 6.04, dans un système simple, démontre que le colorant VC-H3G est plus sélectif que RT et RD 81. En outre, le colorant VC-H3G présente une plus grande sélectivité sur le CC que le RT lors du contact [6–45 min] pour le système binaire (RT + VC-H3G). De plus, le VC-H3G présente une plus grande sélectivité que le RD 81 dans la plage [6–20 min]. L'optimisation et la modélisation du processus de bio-adsorption du colorant RD 81 par plan Box-Behnken ont été menées en fonction de trois paramètres : la concentration initiale, la dose de bio-adsorbant et le pH. L'application expérimentale a mis en évidence un taux d'élimination remarquable du RD 81 ($R = 93\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $C_0 = 10$ mg/L, $r = 10$ g/L et pH = 2. La sélectivité des colorants a été examinée en utilisant le plan Box-Behnken, modifiant la durée de contact, la quantité de bio-adsorbant et la variété de colorant. Les données suggèrent que le colorant RT ($R = 94,79\%$) présente une sélectivité supérieure à celle du RD 81 ($R = 90,39\%$) et du VC-H 3G ($R = 79,28\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $t_{\text{contact}} = 60$ minutes, $m = 11.7$ g/L et $C_{\text{mélange}} = 10$ mg/L. L'application du support solide (CC) sur le rejet de textile de COTEX-Batna entraîne une diminution de la turbidité de 70 % pour un rapport solide-liquide égal à 20 g/L.

Les essais du procédé de bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe d'un mélange binaire (RD 81 + VC-H3G) ont été réalisés sous l'effet des paramètres suivants : hauteur du lit, débit d'alimentation et concentration initiale des colorants dans le mélange binaire. L'étude cinétique montre que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson sont capables de prédire la cinétique de bio-adsorption du mélange binaire (RD 81 + VC-H3G). Aussi, le modèle de BDST est capable de prédire l'effet de la hauteur du lit. La comparaison entre la bio-adsorption en continu dans le système mono-soluté (simple) et le système multi-soluté (binaire) indique que le colorant VC-H3G a été adsorbé plus efficacement dans le système simple que dans le système binaire. Cependant, il y a un faible accroissement de la capacité d'adsorption du colorant RD 81 dans le système binaire par rapport au système simple.

Les résultats des tests de valorisation des résidus de bio-adsorption dynamique indiquent qu'il est possible d'utiliser ces résidus comme matière principale pour la production de clinker (ciment brut)

Mots clés : Bioadsorption; colorants; sélectivité; Batch, Colonne ; Plan Box-Behnken; Valorisation

ABSTRACT

This thesis aims to explore the use of a new marine bioadsorbent, namely the raw cockle shells, in the bioadsorption process, to depollute colored waste and reduce as much as possible the dye content present in industrial effluents, like the Rouge Direct Red 81 (DR 81), the Terasil Red (TR), and the Cibacron Green H3G (CG-H3G).

Different characterizations were applied to evaluate the physico-chemical properties (pHpzc, moisture content, ash content, bulk density, swelling index) and morphological (FTIR, DRX, ATG-DSC, MEB-EDX, BET) of the biomaterial (CC) before and after bioadsorption. The bioadsorption of dyes in batch is efficient (R 100%) under the following experimental conditions: contact time = 60 min, dose = 10 g/L, C = 10 mg/L, temperature = 22°C, agitation speed = 300 rpm, and very acidic pH (pH = 2) for the dyes DR 81, TR, and CG-H3G. According to the kinetic study, the pseudo-second-order model is the most commonly used model for predicting the bioadsorption kinetics of dyes. Moreover, the study of the equilibrium of the bioadsorption process from different isotherms shows that the Langmuir model is the most favorable to predict the bioadsorption process. In the temperature range studied, a thermodynamic study on the three dyes was carried out to evaluate the bioadsorption process energetically. The analysis of the selectivity of dyes at pH 6.04, in a simple system, demonstrates that the dye CG-H3G is more selective than TR and DR 81. Also, the dye CG-H3G exhibits greater selectivity on the CC than the TR during contact [6–45 min] for the binary system (TR + CG-H3G). In addition, the CG-H3G exhibits greater selectivity than the DR 81 in the range [6–20 min]. The optimization and modelling of the bioadsorption process of dye DR 81 by the Box-Behnken plan were carried out according to three parameters: the initial concentration, the dose of bioadsorbent, and the pH. The experimental application demonstrated a remarkable elimination rate of DR 81 (R = 93%) under the following predicted optimal conditions: C = 10 mg/L, r = 10 g/L, and pH = 2. The selectivity of dyes was examined using the Box-Behnken plan, modifying the contact duration, the amount of bio-adsorbent, and the variety of dye. The data suggest that the TR dye (R = 94.79%) exhibits a higher selectivity than DR 81 (R = 90.39%) and CG-H 3G (R = 79.28%) under the following predicted optimal conditions: t contact = 60 minutes, m = 11.7 g/L, and C mixture = 10 mg/L. The application of solid support (CC) on the textile rejection of COTEX-Batna leads to a 70% decrease in turbidity for a solid-liquid ratio equal to 20 g/L.

The tests of the selective bioadsorption process in a fixed-bed column of a binary mixture (DR 81 + CG-H3G) were carried out under the effect of the following parameters: height of the bed, feed rate, and initial concentration of dyes in the binary mixture. The kinetic study shows that the Thomas and Yoon-Nelson models are able to predict the bioadsorption kinetics of the binary mixture (DR 81 + CG-H3G). Also, the BDST model is able to predict the effect of bed height. The comparison between continuous bio-adsorption in the mono-solute (simple) system and the multi-solute (binary) system indicates that the CG-H3G dye was adsorbed more efficiently in the simple system than in the binary system. However, there is a small increase in the adsorption capacity of dye DR 81 in the binary system compared to the simple system.

The results of the valorization tests of dynamic bioadsorption residues indicate that it is possible to use these residues as the main material for the production of clinker (raw cement).

Keywords: Bioadsorption; Dyes; Selectivity; Batch; Column; Response surface methodology (RSM); Valorization.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى دراسة استخدام مادة ماصة حيوية بحرية جديدة، وهي قشور المحار في حالتها الخام، في عملية الإمتزاز الحيوي بهدف إزالة الملوثات الملونة وتقليل تركيز الأصباغ في النفايات الصناعية قدر الإمكان، مثل الصبغة الحمراء المباشرة 81 (RD 81)، الحمراء تيراسيل (RT)، والخضراء سيباكرون (VC-H3G).

تم تطبيق عدة تقنيات للتحليل لتقييم الخصائص الفيزيائية والكيميائية) نقطة الشحنة الصفرية pH_{pzc} ، نسبة الرطوبة، نسبة الرماد، الكثافة الظاهرية، معامل الانتفاخ (والمورفولوجية FTIR)، DRX، ATG-DSC، MEB-EDX، BET للبيومادة (CC) قبل وبعد عملية الإمتزاز الحيوي. أظهرت نتائج الإمتزاز الحيوي في النظام المتقطع (batch) فعالية كبيرة ($R \approx 100\%$) تحت الظروف التجريبية التالية: زمن التماس = 60 دقيقة، الجرعة = 10 غرام/لتر، التركيز الابتدائي $C_0 = 10$ ملغ/لتر، درجة الحرارة = 22 درجة مئوية، سرعة التحريك = 300 دورة/دقيقة، و pH شديد الحموضة ($pH = 2$) بالنسبة للأصباغ RD 81 و VC-H3G. أظهرت الدراسة الحركية أن نموذج شبه المرتبة الثانية هو الأنسب للتنبؤ بسير عملية الإمتزاز الحيوي لهذه الأصباغ. كما أن دراسة توازن العملية باستخدام نماذج الإيزوثرم أوضحت أن نموذج لانغموير هو الأكثر ملاءمة لتمثيل سلوك الإمتزاز الحيوي. تم إجراء دراسة ديناميكية حرارية للأصباغ الثلاثة ضمن مجال درجات الحرارة المدروس لتقييم الجانب الطاقوي للعملية. أما تحليل الانتقائية عند $pH = 6.04$ في نظام بسيط، فقد أظهر أن الصبغة VC-H3G أكثر انتقائية من RT و RD 81.

علاوة على ذلك، أثبتت الصبغة VC-H3G انتقائية أكبر من RT عند التماس بين 6 و 45 دقيقة في النظام الثنائي (RT + VC-H3G)، كما كانت أكثر انتقائية من RD 81 في الفترة بين 6 و 20 دقيقة. تم إجراء تحسين ونمذجة لعملية الإمتزاز الحيوي لصبغة RD 81 باستخدام تصميم Box-Behnken، اعتماداً على ثلاثة عوامل: التركيز الابتدائي، جرعة المادة الماصة، ودرجة الحموضة. وقد أظهرت النتائج التجريبية نسبة إزالة مرتفعة ($R = 93\%$) في الظروف المثلى المتوقعة $C_0 = 10$ ملغ/لتر، $r = 10$ غرام/لتر، و $pH = 2$. تم أيضاً دراسة انتقائية الأصباغ باستخدام تصميم Box-Behnken مع تغيير زمن التماس، كمية المادة الماصة، ونوع الصبغة. وأشارت النتائج إلى أن الصبغة RT ($R = 94.79\%$) كانت أكثر انتقائية مقارنة بـ RD 81 ($R = 90.39\%$) و VC-H3G ($R = 79.28\%$) في الظروف المثالية المتوقعة: زمن التماس = 60 دقيقة، الكتلة = 11.7 غرام/لتر، والتركيز الابتدائي للخليط = 10 ملغ/لتر. أدى تطبيق المادة الصلبة (CC) على نفايات نسيجية مصدرها COTEX-Batna إلى تقليل العكارة بنسبة 70% عند نسبة صلب/سائل تساوي 20 غرام/لتر.

كما تم اختبار عملية الإمتزاز الحيوي الانتقائي في عمود ثابت مملوء لخليط ثنائي (RD 81 + VC-H3G) تحت تأثير عوامل مختلفة: ارتفاع الطبقة، معدل التدفق، والتركيز الابتدائي للأصباغ في الخليط. وأظهرت الدراسة الحركية أن نموذجي Thomas و Yoon-Nelson قادران على التنبؤ بسلوك الإمتزاز الحيوي لهذا الخليط، كما أن نموذج BDST يمكنه توقع تأثير ارتفاع الطبقة.

أشارت المقارنة بين الإمتزاز الحيوي في النظام المستمر البسيط (مكون واحد) والنظام الثنائي إلى أن الصبغة VC-H3G تم امتزازها بشكل أكثر فعالية في النظام البسيط، بينما لوحظ ارتفاع طفيف في قدرة الإمتزاز للصبغة RD 81 في النظام الثنائي مقارنة بالنظام البسيط.

وأخيراً، أظهرت نتائج تجارب تمييز بقايا الإمتزاز الحيوي الديناميكي أنه من الممكن استخدام هذه البقايا كمادة خام لإنتاج الكلنكر (الأسمنت الخام).

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز الحيوي؛ الأصباغ؛ الانتقائية؛ النظام المتقطع؛ العمود؛ منهجية سطح الاستجابة (RSM)؛ التثمين.



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, la pollution de l'environnement constitue l'un des plus grands défis auxquels le monde est confronté. Chaque année, son augmentation entraîne des dommages graves et irréremédiables à la Terre[1]. L'eau est vitale pour nos vies, que ce soit pour l'approvisionnement en eau potable, l'industrie ou l'agriculture [2].

Divers types de pollution qui impactent l'environnement sont reconnus, tels que les hydrocarbures, les pesticides, les détergents et désinfectants, les plastiques et plastifiants, les médicaments et les métaux lourds. Néanmoins, certaines substances présentent des niveaux de toxicité plus élevés que d'autres, ce qui les rend plus préjudiciables pour l'environnement[3].

La pollution de l'eau est fortement influencée par la croissance industrielle et l'expansion urbaine[4]. En raison de la croissance et du développement rapide de ces secteurs, une énorme quantité d'eau est consommée. Cela engendre une grande quantité d'eaux usées contaminées[5].

Le secteur textile occupe la deuxième place en termes de pollution de l'eau dans le monde [6]. Les industries textiles consomment plus de 10 000 tonnes de colorants synthétiques chaque année, ce qui équivaut à plus de 70 millions de tonnes fabriquées à l'échelle mondiale[7].

Les colorants textiles ont des répercussions négatives sur l'environnement aquatique des organismes vivants. Leur présence pose de nombreux problèmes : ils entravent le passage de la lumière à travers l'eau, ce qui diminue la photosynthèse, changent les caractéristiques des écosystèmes et diminuent la qualité de l'eau (odeur, couleur et goût)[8].

Pour réduire la toxicité des colorants et des effluents de textiles, plusieurs procédés sont réalisés pour traiter les rejets industriels colorés, tels que la coagulation-floculation [9], la photochimie [10], l'électrocoagulation [11], le traitement aérobie [12] et anaérobie [13], la séparation membranaire [14], l'électrodialyse [15], l'électro-Fenton [16], l'osmose inverse [17], la précipitation chimique [18], la photocatalyse [19]. Cependant, la plupart de ces méthodes sont onéreuses, prennent beaucoup de temps et produisent une grande quantité de boues [20].

L'adsorption est une solution simple, sûre, en abondance et polyvalente pour contrôler ces polluants[21]. Elle est plus facile à mettre en œuvre et moins coûteuse que d'autres techniques [22].

L'adsorption en batch a été appliquée pour l'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant particulier, pour éliminer un polluant, afin de déterminer la capacité maximale d'adsorption[23]. D'un autre côté, l'adsorption en colonne à lit fixe est une méthode d'adsorption classique dans laquelle une solution d'adsorbat est introduite de manière continue dans une colonne contenant un adsorbant à un débit spécifique [24].

Les chercheurs ont appliqué de nombreux adsorbants traditionnels et innovants, comme: riz en paille[25], écorce d'orange[26], pelure de banane[35], pelure d'artichaut[27], pelure de pomme de terre[28], déchets de thé[29], bentonite, carbone activé[30], chitosan [31], montmorillonite[32], zéolites[33], biochar[34], polymères[35].

Notre sélection du matériau adsorbant dans ce travail s'est portée sur des déchets marins, les coquilles de coque, car ils sont présents en grande quantité dans la nature et précisément dans notre pays.

Cette thèse se concentre principalement sur : l'utilisation des coquilles de coque en tant que bio-adsorbant naturel à l'état brut sans aucune modification, l'utilisation du procédé d'adsorption en batch (discontinue) et en colonne à lit fixe (continue) pour réduire la pollution des solutions colorées produites par les colorants : Rouge Direct 81 (RD 81), Rouge Terasil (RT) et Vert Cibacron H3G (VC-H3G) en étudiant leur sélectivité dans le cas séparé et en mélange, l'élaboration d'un plan d'expérience pour représenter la bio-adsorption sélective et optimiser les paramètres influençant le procédé, l'évaluation de l'efficacité du support dans des effluents industriels de textile, et finalement, la valorisation des déchets restants des processus jusqu'à ce qu'ils soient totalement recyclés.

En conséquence, nous avons subdivisé cette thèse en quatre chapitres :

Le premier chapitre représente une synthèse bibliographique qui englobe trois parties, en commençant par *la partie A*, qui est destinée à une théorie classique sur la pollution par les colorants (généralités, définitions, types et catégories). Cette partie contient aussi une présentation détaillée des colorants, leur classification, leurs propriétés, les procédés de traitement et leur impact sur l'écosystème et la santé humaine,

Dans *la partie B*, nous abordons les concepts théoriques concernant l'adsorption en mode batch (discontinu) et en mode continu (colonne à lit fixe), ainsi qu'une revue bibliographique sur les colorants étudiés et l'adsorbant utilisé ;

La partie C représente les bases théoriques des plans d'expérience telles que les divers types de plans, les critères de sélection et les différents logiciels pour la réalisation de ces plans, en se basant principalement sur le logiciel MINITAB (version 16) qui a été

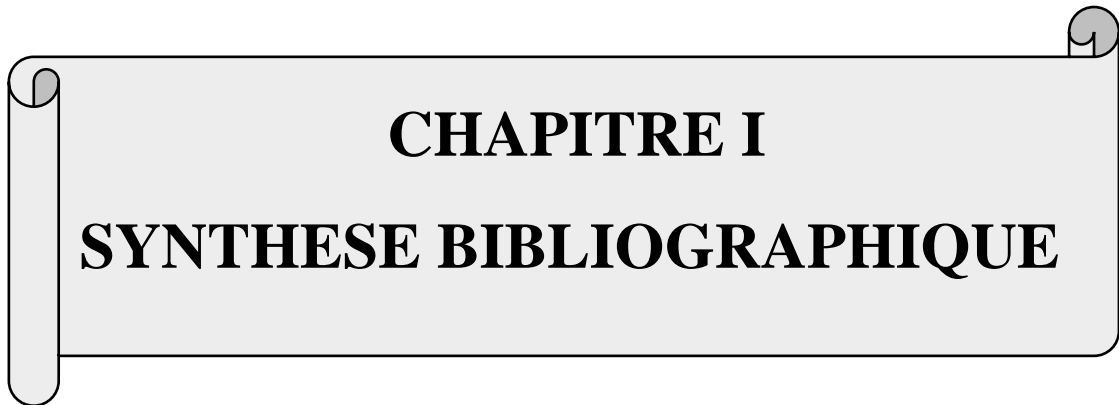
utilisé dans ce travail ;

Le deuxième chapitre donne une description de la préparation du bio-adsorbant, ainsi que des divers instruments utilisés pour les caractéristiques physiques et morphologiques du bio-adsorbant sélectionné. Sans oublier les réactifs utilisés, le matériel de manipulation et les divers protocoles opératoires appliqués pour les essais expérimentaux.

Le troisième chapitre rassemble tous les résultats avec leurs discussions concernant la caractérisation de la coquille de coque avant et après adsorption des colorants de textile étudiés.

Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats et de leurs discussions concernant l'adsorption en mode batch avec l'étude de la sélectivité des colorants dans des systèmes simples (mono-soluté) et en mélange binaire. Les résultats de la modélisation et de l'optimisation du processus de bio-adsorption par une méthode de surface de réponse (MSR) sont aussi illustrés dans ce chapitre. La mise en œuvre d'un essai effectué sur un biomatériau utilisé, basé sur un effluent industriel de textile réel, est également présentée. En clôturant par les résultats du processus de bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe d'un mélange binaire, ainsi que les résultats de la valorisation des résidus engendrés par le procédé dans le domaine de la cimenterie.

Finalement, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus, ainsi que les opportunités technologiques et scientifiques potentielles, dans le dessein d'améliorer, de développer, de poursuivre et d'approfondir cette étude pour d'autres applications.



CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Pollution aquatique par les colorants

Introduction

Dieu a créé la Terre selon un système précis afin d'y faciliter une vie contrôlée. Tout changement dans les pourcentages contrôlés crée un déséquilibre qui affecte la vie sur elle à court ou à long terme.

Le développement que le monde a connu à travers l'homme a créé de nombreuses substances qui ont provoqué un déséquilibre dans l'équilibre environnemental, et c'est ce qui a abouti à l'émergence du terme pollution.

Cette première partie décrit la pollution aquatique, les catégories de polluants, les types de pollution. Nous nous sommes concentrés sur les colorants en tant que polluants nocifs, leurs origines, définitions, leurs classifications et leur impact sur la vie humaine et l'environnement.

A.1 Généralité sur la Pollution

A.1.1 Définition

La pollution est un terme désignant le changement structurel de l'environnement terrestre par des substances qui possèdent un impact négatif sur la santé humaine, l'écosystème et la qualité de vie[36].

A.1.2 Types de pollution

Il existe plusieurs types de pollution sont :

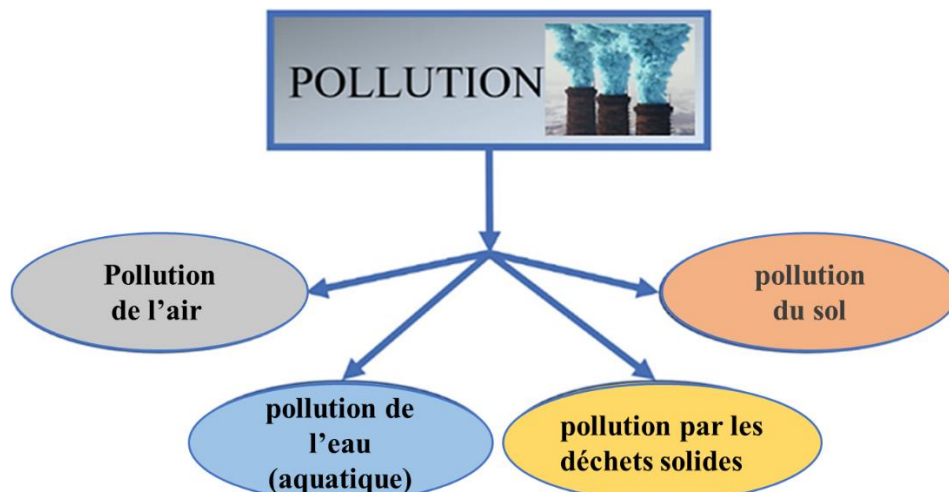


Figure 1.1: Différent types de pollution[37].

La pollution aquatique est un problème majeur pour l'environnement[38]. Elle se réfère à la présence excessive de substances dangereuses dans l'eau, ce qui empêche son

utilisation pour boire, se baigner, de cuisiner ou d'autre usages. Elle est générée par le gaspillage industriel et commercial, les pratiques agricoles, ainsi que les activités humaines quotidiennes[39]. Cela provoque des diminutions de la qualité de l'eau (pH, DO, DBO, DCO, TDS, TSS, etc.) [38]. Les différentes sources de contamination de l'eau sont présentées dans la figure (1.2) :

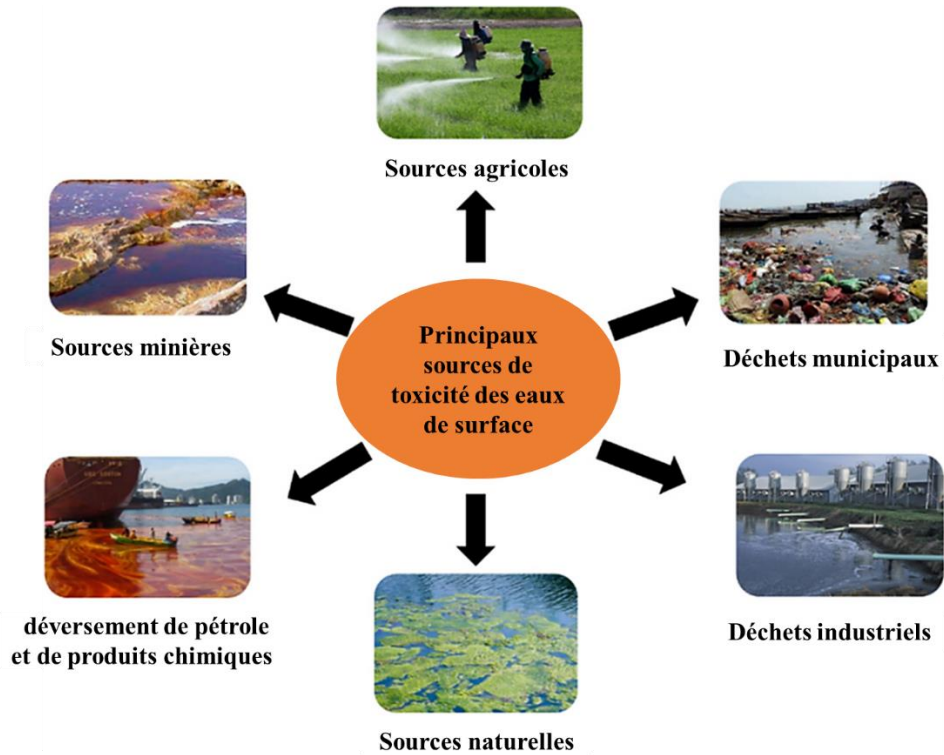


Figure 1.2: Source de pollution de l'eau[40].

A.2 Catégories de polluants

A.2.1 Polluants naturels

Ce sont des substances déjà présentes dans la nature avec des proportions naturelles, qui deviennent polluantes lorsque leur concentration devient supérieure à celle requise [41].

A.2.2 Polluants artificiels

Ce sont des matériaux qui ne sont pas d'origine naturels, mais qui sont plutôt le résultat de l'homme et ses actions [41]. Ces polluants sont classés selon la configuration et le mode de traitement dans l'écosystème, comme illustré dans le tableau (1.1) :

Tableau 1.1: Classification selon la configuration le mode d'élimination dans l'écosystème[41].

Polluant	Description
Classification en fonction de la configuration dans l'écosystème	
Primaire	Ces polluants sont rejetés directement dans la nature par des actions naturelles ou humaines. Parmi ces caractéristiques, ce sont des substances qui sont émises directement dans l'environnement, et elles conservent la forme sous laquelle elles ont émergé de leur forme d'origine. Les principales sources de polluants primaires sont les véhicules à moteur et les industries. Par exemple : gaz, hydrocarbures.
Secondaire	Ce sont des substances nocives qui ne sont pas émises directement dans l'environnement. Elles surviennent lorsque les polluants primaires interagissent ou réagissent avec les composants de l'atmosphère, tels que l'ozone et l'aldéhyde.
Classification selon le mode d'élimination dans l'écosystème	
Biodégradable	Cette catégorie se dégrade progressivement au cours du temps à l'aide de micro-organismes comme les déchets agricoles, le bois, ou les déchets animaux.
Non biodégradable	Ces polluants ne se décomposent pas, ou la période de décomposition est très longue. Exemple : le plastique, le mercure, le plomb

A.3 Les colorants

A.3.1 Historique des colorants

Des preuves affirment que l'usage de colorants et de pigments remonte à l'apparition de la civilisation humaine. Les civilisations indiennes, égyptiennes, romaines et grecques de l'Antiquité faisaient usage de teintures provenant de sources naturelles[42].

En Chine, la science et la technologie étaient déjà très avancées. Le vermillon a été créé par les Chinois il y a environ 2000 ans, avant d'être utilisé par les Romains. Il est connu sous le nom de sulfure de mercure. Il est possible de le produire en combinant du mercure avec du soufre fondu en exposant ce mélange à la chaleur pour former le composé[43].

Les Sumériens et les Babyloniens utilisaient du safran, du curcuma et divers extraits végétaux pour teindre, créant ainsi une variété de couleurs. La teinture connue sous le nom

de « pourpre royale », produite à partir des mollusques connus sous le nom de murex, était largement valorisée et reflétait la royauté dans diverses civilisations anciennes, y compris chez les Phéniciens et les Romains[44].

Les Égyptiens étaient reconnus pour leur expertise en tissage, comme en témoignent de nombreuses inscriptions qui vantent les vêtements divins et les tissus mortuaires. La plupart de ces derniers étaient teintés avec de l'orseille, une teinte pourpre qui provient de certaines algues marines trouvées sur les rochers méditerranéens. L'alizarine était également utilisé pour obtenir une teinte rouge à partir de la racine d'*Alkanna tinctoria* (ou *Rubia tinctorum*), tandis que le pastel (*Isatis tinctoria*) génère une couleur bleue en fermentant les feuilles. De plus, ils fabriquaient de l'indigo en utilisant les feuilles de l'espèce *Indigofera* [45].

Les Européens ont appelé les peuples indigènes d'Amérique du Nord Indiens rouges dès leur première rencontre, car ils se couvraient le corps avec de l'ocre rouge. Cette pratique est décrite comme une défense contre le mal, une protection contre le froid hivernal et les insectes estivaux. Il est fortement envisageable qu'elle renforçait la confiance du combattant dans ses propres compétences.[43].

Néanmoins, en raison de la croissance démographique, la demande augmente. Les colorants naturels ne sont plus adéquats pour satisfaire les besoins quotidiens[46]. Les colorants synthétiques et semi-synthétiques ont connu leurs premiers développements grâce à Barth (carmin d'indigo, 1743), Woulfe (acide picrique, 1771), Scheele (murexide, 1776) et Runge (aurine, 1834) ; cependant, l'industrie commerciale n'a pas été significative jusqu'à l'avènement de William Perkin en 1856[47]. Les colorants synthétiques ont évolué pour devenir une alternative là où ils étaient créés à partir de produits pétrochimiques. Les colorants se démarquent par leurs caractéristiques : ils peuvent être dissous dans l'eau, adsorbés facilement et offrent une grande variété de couleurs[46].

A.3.2 Définition d'un colorant

Ce sont des substances simples, qu'elles soient chimiques, organiques ou colorées, naturelles ou synthétiques. La tâche principale consiste à maintenir la couleur sur la surface des tissus ou à l'intérieur des substrats[48]. En raison de leur grande solubilité dans l'eau, ils sont utilisés dans différents secteurs de l'industrie[49]. Les colorants se démarquent par leur capacité à absorber la lumière à des longueurs d'onde allant de 380 à 750 nm[50].

Bien que les colorants soient bénéfiques, Néanmoins, il existe un autre aspect, qui est la toxicité et son impact sur l'homme et l'écosystème en raison de leur composition chimique (amines, aromatiques...), ils sont responsables de la diminution de la solubilité

d'oxygène et de la réduction de la transparence de l'eau[49].

A.3.3 Propriétés physico-chimique des colorants

Les colorants sont largement utilisés dans les diverses industries à cause de leurs propriétés physico-chimiques[51] :

- Les colorants sont très solubles dans l'eau ;
- Ils sont facilement adsorbés sur la surface du substrat ;
- Ils peuvent détruire la morphologie cristalline du substrat ;
- Les molécules de teinture sont chimiquement fixées à la surface et, une fois appliquées sur un matériau, elles en deviennent partie intégrante ;
- Pour être commercialement viables dans l'industrie, les teintures doivent avoir une forte intensité de couleur et cette dernière ne doit pas se ternir avec le temps.

Les colorants contiennent un assemblage de deux groupes :

➤ Chromophores

C'est une structure non saturée qui peut subir des transitions π - π ou bien n - π [51]. Le rôle principal de cette structure est la production de la couleur[52].

➤ Auxochrome

C'est un groupement responsable qui augmente l'intensité des colorants dans les fibres[52], et qui peut être soumis à une transition d'électrons[51].

Le tableau ci-dessous représente les groupements chromophores et auxochromes :

Tableau 1.2 :Les groupes chromophores et auxochromes [53].

Groupe chromophore		Groupe auxochrome	
Azo	-N=N-	Amino	-NH ₂
Nitrosé	-N=O ou -N-OH	Méthylamine	-NH-CH ₃
Carbonyle	>C=O	Diméthylamine	-N(CH ₃) ₂
Alcènes	-C=C-	Hydroxyl	-OH
Nitro	-NO ₂ ou =NO-OH	Alcoxyl	-OR
Sulphide	>C=S	halogènes	Cl, Br, I, At
Cétone-amine	>C=NH	sulfonâtes	-SO ₃ H
Polyméthène	=HC-HC=CH-CH=	Méthyle mercaptan	-SCH ₃
Ethylinique	>C=C<	Aldéhyde	-CHO

A.3.4 Classification des colorants

Les colorants contiennent une structure complexe, et sont donc classés selon la structure, la couleur, la méthode d'application [54] et la charge ionique :

a. Classification selon l'origine

Les colorants peuvent être classés selon l'origine en deux types :

➤ Les colorants naturels

C'est une technique classique basée sur l'extraction des colorants à partir des ressources végétales et animales et minérales [55]. Ces colorants comprennent deux types :

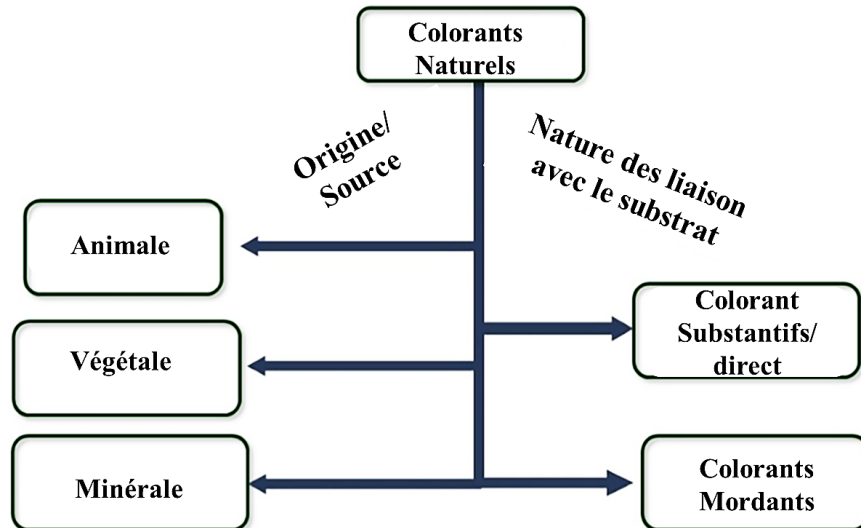


Figure 1.3: Classification des colorants naturels [56].

- **Colorants substantifs**

Ce sont des colorants, appelés aussi colorants directs, solubles dans l'eau, qui se fixent sur la surface du substrat sans l'aide d'autres substances, d'agents ou bien de produits chimiques. Ils sont utiles pour colorer les fibres cellulosiques, les fibres protéiques et les polyamides [55].

- **Colorant mordants**

Ils s'attachent à la surface des tissus en utilisant des agents chimiques [48]. Les colorants mordants se divisent en monogénétiques et polygénétiques. En se basant sur le mordant présent sur la fibre ou appliqué sur les matériaux de teinture, les colorants monogénétiques produisent une seule couleur. Le colorant polygénétique change de couleur en fonction du mordant utilisé [55].

➤ Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques proviennent principalement de composés pétrochimiques et sont disponibles à l'achat sous forme liquide, en poudre, en pâte ou en granulé. Ils ont de nombreuses possibilités, comme la coloration rapide et cohérente avec diverses catégories de tissus [57].

b. Classification selon la charge ionique

Les colorants sont classés aussi par la charge ionique, on y distingue deux catégories. Comme mentionné dans la figure ci-dessous :

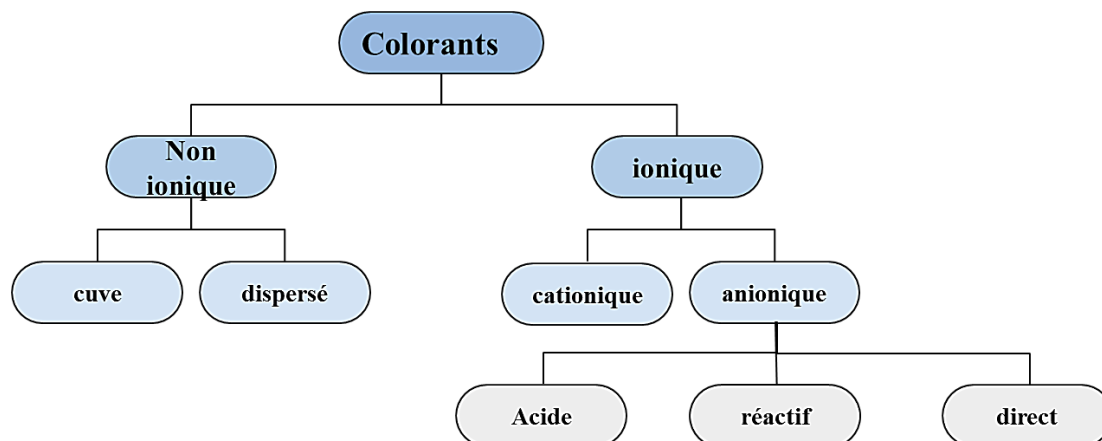


Figure 1.4 : Classification selon la charge ionique [58].

c. Classification selon l'application sur substrat

Les colorants les plus couramment utilisés dans les industries textiles sont mentionnés avec leur description d'application et les pourcentages de fixation dans le tableau ci-dessous (1.3) :

Tableau 1.3 : Représente les types de colorants, leur description, leur application et le pourcentage de fixation [59].

Types des colorants	descriptions	application	Pourcentage de fixation (%)
Acide basique	Composés anioniques hydrosolubles	Nylon, laine	80-93
dispersé	Composés hydrosolubles, très brillant, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides.	Quelques polyesters, acrylique	97-98
Soufré	Non hydrosoluble (pas soluble dans l'eau)	Polyesters, acétate et autre synthétiques	80-92
Réactif	Composés organiques contient du soufre ou bien du sulfure de sodium	Coton, autre fibre cellulosique	60-70
Directe	Composés anioniques, plus grande classe des colorants, non hydrosoluble	Coton, laine et autre fibre cellulosique	60-90
Cuve	Composés anioniques non hydrosolubles, appliqués sur les fibres cellulosiques sans mordants	Coton, rayonne et autre fibres cellulosique	70-95
Cuve	Non hydrosolubles, anciens, structure	Coton, fibres	80-95

chimique plus complexe

cellulosique

d. Classification chimique des colorants

La classification chimique (Voir tableau 1.4) est basée sur le groupement chromophore des colorants, donc il y a les classes suivantes :

➤ Colorants azoïques

Ce sont des colorants largement utilisés dans les industries du textiles, avec des pourcentages entre 60 et 80 % [60]. Les colorants azoïques avec un (N = N) sont désignés comme des colorants mono-azoïques. Deux (N = N) sont désignés comme des colorants diazoïques, et poly-azoïques s'il y a trois liaisons azoïques ou plus dans le composé de colorant[61].

➤ Colorants anthraquinonique

Cette classe est la plus cruciale après les colorants azoïques [62]. Dans cette classe chimique, il y a un noyau de quinone, qui peut être lié aux groupes amine et hydroxyle [63]. Les structures complexes de cette classe [64] résistent à la lumière et ne sont pas biodégradables, ce qui augmente l'impact négatif sur l'environnement [65].

➤ Colorants indigoïdes

Les colorants indigo sont des dérivés de l'indigo. Les composés de sélénium, de soufre et d'oxygène présents dans le bleu indigo provoquent des effets hypo-chromiques importants, avec des couleurs allant de l'orange au turquoise [66].

➤ Colorants xanthènes

Parmi les colorants les plus connus et fluorescents, cette classe utilisée comme traceurs dans les rivières souterraines ou lors les accidents maritimes [66].

➤ Colorants phtalocyanine

Cette classe est obtenue par la réaction de dicyanobenzène en présence de métaux comme Pt, Co, Ni et Cu[67].

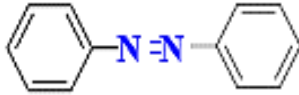
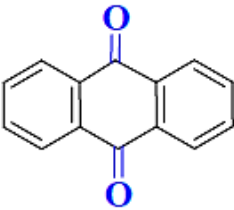
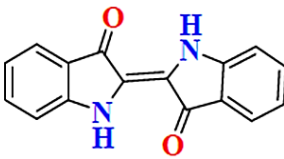
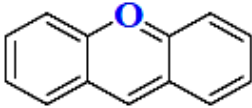
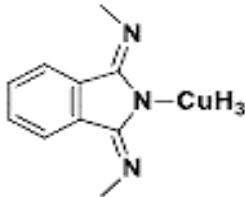
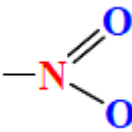
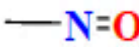
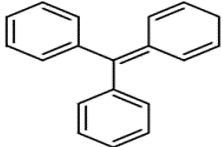
➤ Colorants nitro et nitrosés

Ces colorants sont de structure simple, limitée et ancienne ; ils contiennent le groupement ($-\text{NO}_2$) qui peut être attaché aux les hydroxyles et aux aminés [63].

➤ Colorants diphenyl-méthanes et triphénylméthanes

Cette classe est la première source de production de colorant Fuchsine et vert malachite, moins importante par rapport à d'autres classes synthétiques, et résulte d'une dérivation de l'uramine. Cette catégorie produit les colorants acides par la sulfonation de triphénylméthane[67].

Tableau 1.4 : Classification des colorants selon le groupement chromophore[68].

			
Colorants azoïques	Colorants anthraquinoniques	Colorants indigoïdes	Colorants xanthènes
			
Colorants phtalocyanine[66]	Colorants nitre	Colorants nitrosé	Colorants triphénylméthanés

A.4 Règlementation et norme

Pour protéger les humains et l'environnement, il est devenu nécessaire que la législation relative au rejet des eaux usées soit plus stricte. C'est pourquoi l'Algérie s'est efforcée de promulguer un ensemble de lois et de les inclure dans le règlement 06-141 concernant le rejet de déchets textiles liquides dans le milieu aquatique. Le tableau (1.5) représente les valeurs limites de rejet dans les industries textiles.

Tableau 1.5 : Valeurs limites de rejet dans les industries de textile [69].

Paramètres	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations	Unités
Température	30	35	°C
pH	6.5-8.5	6-9	-
DBO ₅	150	200	mg/L
DCO	250	300	mg/L
Matière décantable	0.4	0.5	mg/L
Matière non dissoute	30	40	mg/L
Oxydabilité	100	120	mg/L
Permanganate	20	25	mg/L

A.5 Procèdes de traitement des rejets colorés

Trois méthodes de décoloration sont présentées dans la figure (1.5) :

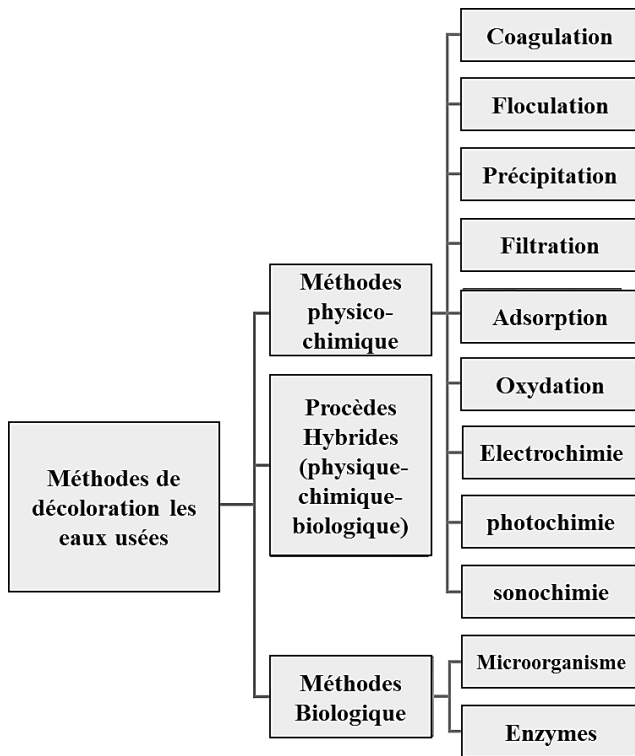


Figure 1.5 : Technologies de décoloration existantes[70].

A.5.1 Traitements physiques

Ce sont des techniques de prétraitement applicables pour séparer les matières dissoutes de grande taille et pour valoriser les substances récupérées dans les principaux processus. Plusieurs technologies physiques comme l'adsorption, l'échange d'ions, la coagulation-floculation, et les séparations membranaires (MF, NF) sont couramment appliquées pour éliminer les colorants des effluents [71].

A.5.2 Traitements chimiques

Ces techniques sont complémentaires lorsque le traitement physique n'est pas efficace à traiter les polluants solides dans les effluents. Elles sont applicables pour traiter les polluants organiques de façon générale et les colorants de façon particulière, en raison de leur propriété non hydrosoluble. Les principaux inconvénients sont : la production de boues, le coût de l'élimination des boues, et le coût très élevé pour exploiter les technologies chimiques [71].

A.5.3 Traitements biologiques

Ce sont des techniques vertes [72] et efficaces pour réduire la turbidité et la demande chimique en oxygène (DCO), couramment utilisées pour traiter les eaux usées depuis 150 ans. Ces techniques sont basées sur l'utilisation des boues activées qui contiennent un large nombre de microorganismes aérobies et anaérobies (bactéries, algues vertes...). La

méthode biologique est préférée par rapport à d'autres méthodes à cause de l'absence de sous-produits dangereux au cours de son utilisation et de sa grande rentabilité à l'échelle industrielle [50].

Les technologies de traitement des eaux colorées présentent des avantages et des inconvénients qui sont illustrées dans le tableau (1.6) :

Tableau 1.6 : Technologies de décoloration avec leurs avantages et inconvénients[49].

Technologies	Les avantages	Les inconvénients
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Facile et simple à utiliser ; ➤ Très efficace pour éliminer les polluants organiques, minéraux et microorganismes. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Procédé dépendant du pH ; ➤ Formation de boues ; ➤ L'efficacité est faible sur les surfaces faibles (moins poreuses) ; ➤ Difficile à régénérer à cause de la perte de matériau lors de la récupération.
coagulation	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Technique économique ; ➤ facile à exploiter et utilisation. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Formation de boues en grande quantité après traitement ; ➤ Difficulté d'élimination des colorants acides.
ozonation	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Respectueuse de l'environnement ; ➤ Très efficace pour dégrader les polluants organiques, inorganiques et microorganismes ; ➤ Temps de traitement très rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Très coûteuse, nécessite une main-d'œuvre qualifiée, et une tension élevée pour le fonctionnement du procédé.
électrochimie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Efficace et simple d'élimination des polluants organiques et inorganiques ; ➤ Aucune formation des sous-produits au cours du traitement 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Très chère, puisque nécessite des équipements électriques et utilise principalement les électrodes ; ➤ Moins efficace d'éliminer les colorants.
Oxydations avancées	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processus rapide ; ➤ Applicable à tous les polluants toxiques, principalement aux colorants. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Coût d'entretien très élevé ; ➤ Produit des boues et des sous-produits ; ➤ Nécessite l'utilisation de H₂O₂, qui est toxique ; ➤ Consommation d'énergie ; ➤ Le processus dépend du pH et du type d'oxydant.
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processus simple et efficace pour éliminer les métaux. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nécessite des produits chimiques ;

précipitation		<ul style="list-style-type: none"> ➤ Formation de sous-produits et de boues ; ➤ Moins efficace, dépend de la concentration des métaux ; ➤ Temps de réaction élevé.
Méthodes biologiques	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processus vert ; ➤ faible consommation d'énergie ; ➤ Fonctionnement facile ; ➤ Nécessite peu de produits chimiques. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processus relativement lent ; ➤ Formation de boues ; ➤ Peu efficace dans les procédés de régénération ; ➤ Nécessite l'entretien des microorganismes.
Echange ions	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Moins coûteux, efficace et rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ procédé relativement coûteux ; ➤ Non efficace pour les colorants dispersés ; ➤ L'utilisation du sodium conduit à un changement de la force ionique de l'eau.
Filtration membranaire	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Processus automatique ; ➤ Purifie l'eau contaminée par plusieurs micropolluants ; ➤ Efficace pour dégrader les colorants et les sels. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Saturation et colmatage de la membrane ; ➤ Difficile à régénérer avec des problèmes d'entretien.

A.6 Impact des colorants sur l'homme et l'environnement

A.6.1 Impact sur l'environnement

Les colorants textiles ont un impact négatif sur le milieu aquatique et les organismes vivants. Les principaux problèmes sont : empêcher le passage de la lumière vers l'eau, réduire la solubilité de l'oxygène, diminuer le pourcentage d'oxygène et la qualité de l'eau[73].

Les colorants possèdent un caractère agressif contre l'environnement à cause de leur résistance à la biodégradabilité et les traitements conventionnels ne permettent pas leur élimination. 60-70 % des rejets de textile sont des colorants azoïques qui sont toxiques et influencent négativement la photosynthèse des plantes marines, ce qui provoque l'eutrophisation et la libération incontrôlée d'éléments minéraux, ce qui entraîne des risques à long terme. Les poissons et autres organismes sont touchés par l'eutrophisation [74].

L'environnement est la composante récalcitrante qui conduit à l'accumulation de ces colorants et de leurs intermédiaires dans les sédiments et les organismes aquatiques, ce qui peut favoriser la toxicité, la mutagénicité et la cancérogénicité [66].

A.6.2 Impact sur la santé humain

Les colorants sont dangereux et influent négativement sur l'être humain et/ou créent des problèmes sérieux pour sa santé. Ces derniers sont mentionnés dans la figure ci-dessous (voir Figure 1.6) :

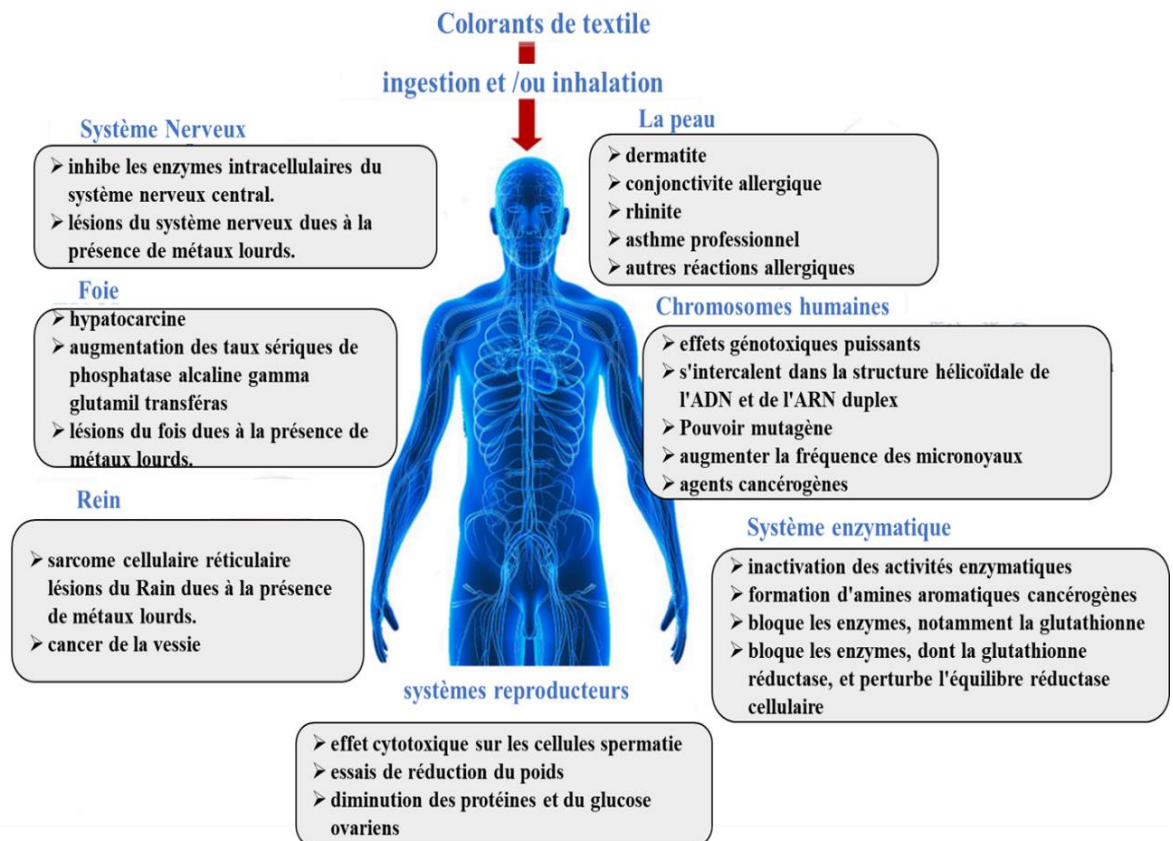


Figure 1.6 : Impact des rejets colores de textile sur la sante humaines [74].

Conclusion

L'étude théorique dans ce domaine a montré que la pollution contient plusieurs types et que les colorants industriels de textile font partie de la pollution. Il est clair que ces colorants peuvent présenter un risque important pour la santé humaine et la biodiversité, ce qui entraîne des recherches et des innovations de méthodes de traitement pour les réduire ainsi que leurs impacts.

Partie B: Procède d'adsorption (mode Batch et en continue)**Introduction**

À l'époque actuelle, l'humanité a commencé à récolter ce qu'elle a produit dans le monde, représenté par le changement climatique et l'émergence de diverses maladies et malformations. Les changements environnementaux et sanitaires ont obligé les êtres humains à trouver un moyen de se débarrasser des polluants ou de les réduire selon des valeurs contrôlées, en innovant des méthodes de traitement de l'eau telles que la coagulation-floculation, la photo-dégradation, et l'électrocoagulation.

L'adsorption l'un des procédés les plus simples, moins chers par rapport à d'autres techniques et facilement réalisable à l'échelle industrielle.

En conséquence, cette partie explique la méthode d'adsorption par ces deux modes en deux sections :

La première section est consacrée à la discussion du procédé de l'adsorption en batch : sa définition, ses types, son mécanisme, les facteurs influençant l'adsorption, les adsorbants et les critères de sélection. L'adsorbant, les isothermes et les modèles cinétiques.

La deuxième section traite du procédé d'adsorption en continu à lit fixe, de sa classification, de son approche, des paramètres de performance de la colonne et, finalement, de la modélisation de la cinétique d'adsorption dans les colonnes.

B.1 Adsorption en Batch (discontinue)**B.1.1 Définition de l'adsorption**

C'est un phénomène de surface [75] basé sur la fixation (accumulation) des substances sur la surface d'échange (liquide-solide) ou (gaz-solide). Les substances ou les polluants appelés adsorbats, et la surface solide est nommée adsorbant [76]. Les figures (1.7) et (1.8) représentent le schéma d'adsorption et le système ternaire respectivement

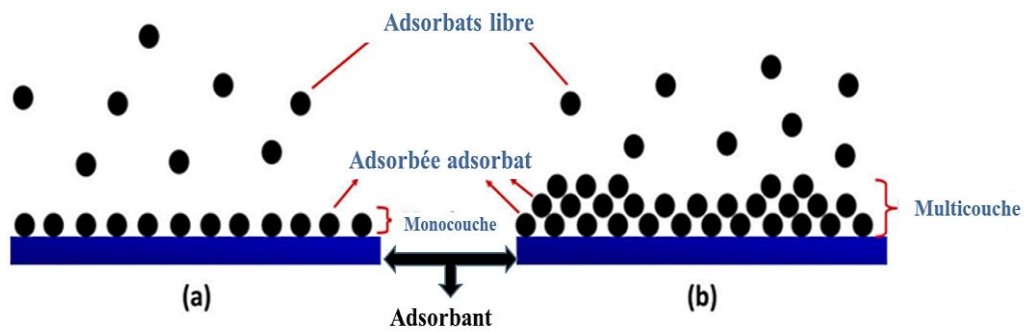


Figure 1.7: Schéma d'adsorption (a) monocouche (b) multicouche[77].

Pour que le processus d'adsorption soit efficace, il doit inclure trois éléments fondamentaux : l'adsorbant, l'adsorbé et les eaux usées (le rejet réel, synthétique ou l'eau). La figure (1.8) représente le modèle schématisé d'adsorption, qui rassemble les trois composants et leurs interactions :

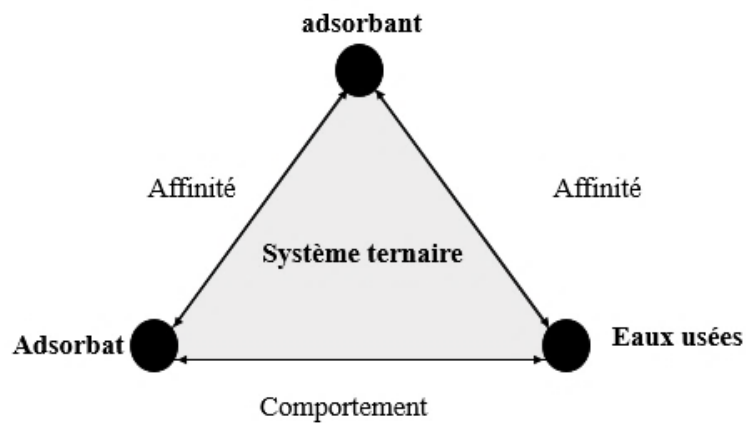


Figure 1.8: Représentation schématisée de système ternaire avec les trois composants et leurs interactions [78].

La principale force d'interaction qui contrôle l'adsorption est l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, ce qui est la principale caractéristique du système ternaire. Néanmoins, il est important de prendre en compte l'affinité entre l'adsorbé et la solution, entre l'adsorbant et la solution, ainsi que les molécules du contaminant dans l'adsorption. Les composés hydrophobes peu solubles dans les solutions aqueuses, exercent une force motrice sur la surface de l'adsorbant. Il est donc possible de confirmer que la capacité d'adsorption est déterminée par les forces d'interaction entre les trois composants d'adsorption[78].

B.1.2 Les types d'adsorption

a. Adsorption physique (physisorption)

Il s'agit d'un processus réversible, qui se produit lorsque le substrat (adsorbat) se fixe et s'accumule sur la surface solide (adsorbant). Cela est effectué par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, sans aucun changement de la composition chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat. La récupération des molécules adsorbées peut se faire par l'élévation de la température ou par la diminution de la pression [79].

b. Adsorption chimique (chimisorption)

Ce processus implique de fixer et d'accumuler des molécules de substrat sur la surface solide (adsorbant) en utilisant les liaisons chimiques créées par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, des étapes irréversibles. Dans cette situation, l'énergie de liaison est plus élevée que celle de l'adsorption physique [79].

Les différences entre la physisorption et la chimisorption étaient présentées dans le tableau (1.7) :

Tableau 1.7: Les différences entre la chimisorption et la physisorption [80].

Critères	Chimisorption	Physisorption
Cinétique	Très lent	Rapide et indépendante de la température
Désorption	Difficile	Facile
Énergie de liaison	100-1000 kJ/mol	10-100 kJ/mol
Individualité des molécules	Détruite	Préservée
Température du processus	Supérieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat
Energie d'activation	Nécessite une faible énergie d'activation	Nécessite une énergie d'activation élevée
Type de formation	Monocouche	Multicouche et d'une monocouche
Types de liaison	Liaison chimique	Van der Waals
Mécanisme	Rétrécissement du noyau	Diffusion

B.1.3 Descriptions de mécanismes d'adsorption

Le passage d'adsorption des molécules d'adsorbat sur la surface solide se fait par

quatre étapes [81]:

- ✓ **Diffusion externe** : la migration des molécules d'adsorbant dans la phase fluide vers la surface d'échange (fluide-solide) ;
- ✓ **Diffusion de surface** : la transition des molécules d'adsorbant dans la surface d'échange vers la surface solide de l'adsorbant ;
- ✓ **Diffusion interne** : diffusion des molécules à l'intérieur des pores ;
- ✓ **Adsorption-désorption** la fixation, détachement les molécules d'adsorbant.

La figure ci-dessous (voir la figure 1.9) représente les mécanismes de fixation des molécules sur la surface solide (adsorbant) :

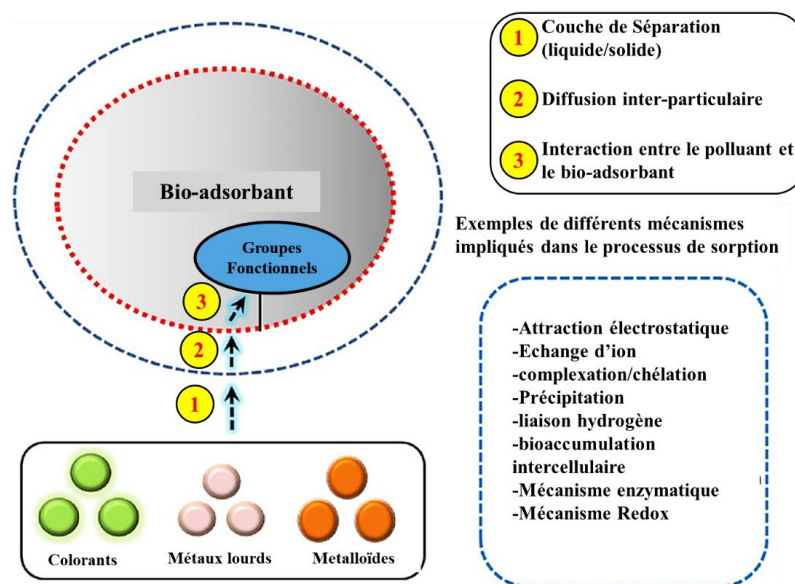


Figure 1.9: Mécanismes impliqués dans le processus de bio-adsorption [82].

B.1.4 Les facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi lesquels nous citons [83]:

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pK_a ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en matière organique, en eau, en température, ...) ;
- Le pH du milieu.

B.1.5 Les critères de sélection de l'adsorbant

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères, principalement [84,85]:

- Capacité d'adsorption élevée ;
- Capable de fonctionner dans les divers paramètres des eaux usées ;
- Une grande efficacité pour adsorber les divers polluants ;
- La rapidité de la cinétique d'adsorption des divers contaminants ;
- Sélectivité élevée pour différents contaminants ;
- Facilité de récupération et de réutilisation ;
- Une surface spécifique élevée et le grand nombre de sites actifs (porosité) ;
- Rentabilité et durabilité ;
- Présence dans la nature avec des grandes quantités ;
- Faciliter de régénération et récupération.

B.1.6 Classification des adsorbants**a. Adsorbants naturels**

Ces matériaux sont facilement laissés à l'abandon dans la nature, en grande quantité et à un prix relativement bas [85] .

b. Adsorbants synthétiques

La classification de différentes manières est mentionnée dans la figure ci-dessous : Ces matériaux peuvent être synthétisés à partir de déchets industriels, agricoles, ménagers, des stations d'épuration (boues actives) et des polymères[85]. La classification selon différentes approches est mentionnée dans la figure ci-dessous (voir la figure 1.10) :

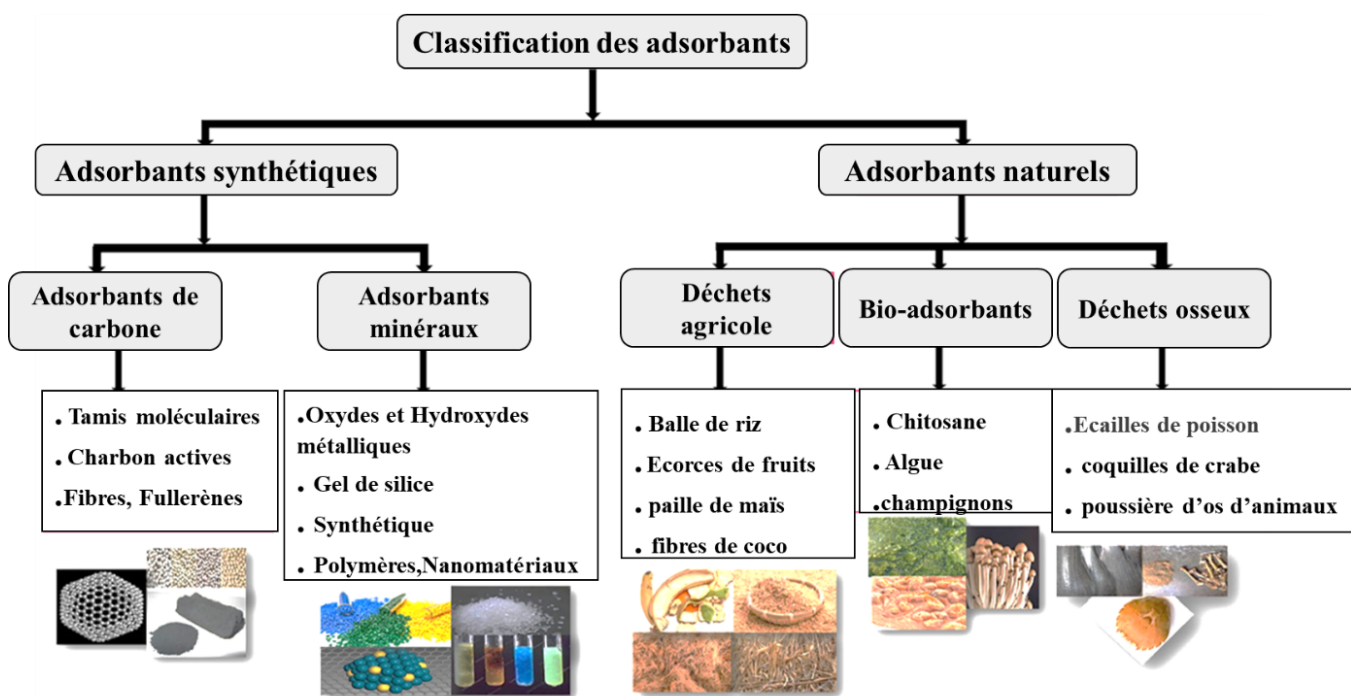


Figure 1.10: Classification des adsorbants[86].

B.1.7 Isothermes d’adsorption

On a deux cas de procédés d’adsorption : adsorption gaz-solide et liquide-solide :

a. Adsorption gaz-solide

La description de l’adsorption se fait à travers les isothermes, qui sont des fonctions reliant le support de l’adsorbat sur l’adsorbant, en tenant compte du fait que la pression d’équilibre adsorptif, la température et les autres paramètres physiques sont constants. Dans le cas où la température est inférieure à la température critique, la pression est normalisée de façon appropriée par rapport à la pression de vapeur saturante P ; et les quantités adsorbées sont ensuite comparées à la pression relative sans diminution P/P₀[87].

Généralement, les isothermes d’adsorption de le cas gaz-solide sont divisées en six types [88] selon les recommandations de l’IUPAC en 1985. La classification dépend de la structure des particules [89]. Le tableau (1.8) représente les différents types d’isothermes avec leurs descriptions :

Tableau 1.8: Différents types d’isothermes avec leurs descriptions.

Type des isothermes	Descriptions
Type I	C’est un isotherme réversible [90]. La saturation qui se maintient à des pressions de gaz très élevées est représentée par le décret par le modèle

	de Langmuir, avec un plateau horizontal[91].
Type I(a)	Les matériaux de type I(a) possèdent une largeur de micropore inférieure ou égale à 1 nm [90].
Type I(b)	Les matériaux de ce type possèdent une largeur de micropore étroite, appelée mésopore ($\leq 2,5$ nm) [90].
Type II	Représente le type d'isotherme réversible [90] et similaire au type I(b). La seule différence, c'est l'absence observable de palier de saturation dans l'isotherme de type II [92], caractérisé par une adsorption monomoléculaire mésoporeuse à basse pression et multicouche mésoporeuse pour les pressions élevées. Ce type est applicable pour les solutés microporeux, non poreux ou dispersés avec un diamètre de pore > 50 nm [91].
Type III	Ce type est convexe et représente l'augmentation progressive de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la pression relative [92]. La formation de ce type indique que les interactions entre les adsorbats (adsorbat-adsorbat) sont plus importantes que l'interaction adsorbant-adsorbat. Ce type ne nous permet pas de savoir comment se forme une monocouche [90].
Type IV	Ce type possède deux points d'inflexion [91], il est lié à la largeur des pores, ce qui se traduit par deux sous-types : le premier avec hystérésis et le deuxième sans hystérésis [92]
Type IV(a)	Il est obtenu lorsque la largeur des pores est supérieure à 4 nm [92].
Type IV(b)	Ce sous-type est entièrement réversible, ayant un mésopore cylindrique (mésopore) et fermé dans la partie conique, et possède une largeur de pores plus faible (< 4 nm)[92].
Type V	La formation de ce type est due aux faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'hystérésis a été observée dans la zone de pression relative élevée. Aussi, ce type est peu semblable au type IV(a) [90].

Type VII Le type de modèle de l'adsorption multicouche dépend du matériau, de la température et du gaz, et est caractérisé par les matériaux de surface uniformes et non poreux [90].

La figure (1.11) représente les allures des isothermes d'adsorption selon la classification de l'IPUAC :

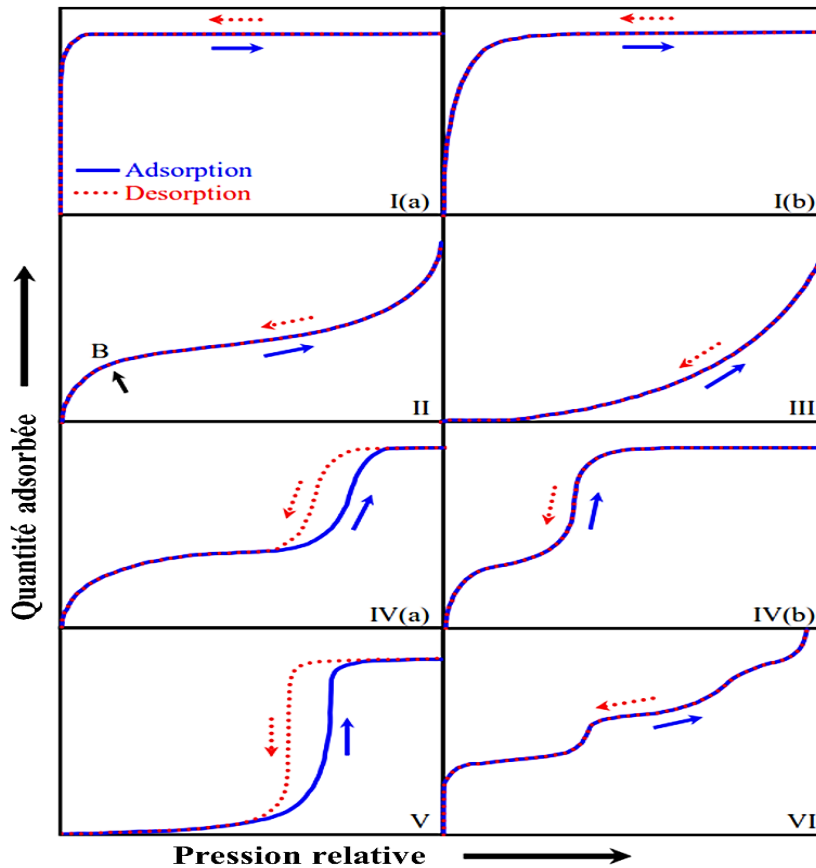


Figure 1.11 : Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC [18].

b. Adsorption liquide-solide

La classification des isothermes d'adsorption en phase liquide dépend de la partie inférieure de la courbe lorsque l'adsorbat est très dilué. Cette classification comprend quatre types, qui sont illustrés dans le tableau (1.9) :

Tableau 1.9: Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide [93].

Isotherme	Description
Type S	indique une adsorption coopérative, qui se manifeste lorsque l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est plus puissante que celle entre l'adsorbat et le support. De ce fait, l'agrégation des molécules d'adsorbat à la surface est favorisée, car

leur interaction mutuelle est plus intense que leur interaction avec la surface.

Type L Révèle une forte affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, ce qui suggère une chimisorption. Ce type d'isotherme se produit lorsque l'interaction entre l'adsorbat et la solution est plus faible que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Type H C'est une version étendue du type L qui reflète une affinité particulièrement forte de l'adsorbat pour l'adsorbant, à tel point qu'en milieu dilué, presque tout l'adsorbat se retrouve adsorbé.

Type C Signale une attraction constante est proportionnelle c des molécules d'adsorbat pour l'adsorbant, et n'est généralement constatée qu'à de faibles concentrations d'adsorbat

La figure (1.12) représente la classification des isothermes d'adsorption en phase liquide-solide proposée, par Giles :

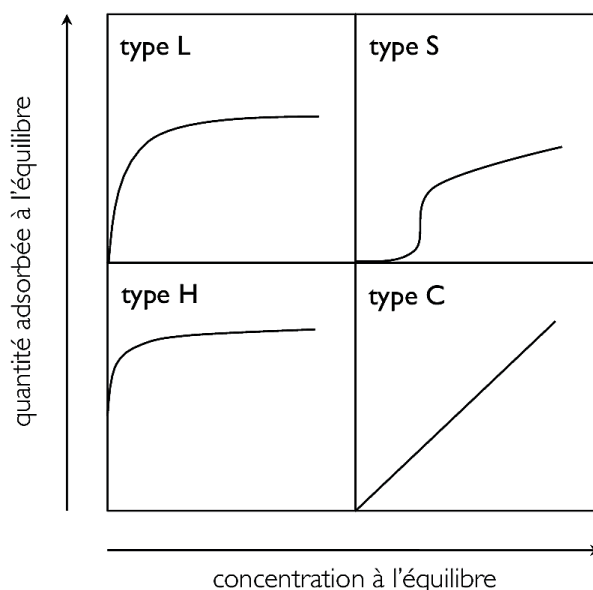


Figure 1.12 : Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide selon Giles[94].

B.1.8 Modèles isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes d'équilibre sont couramment applicables pour la compréhension du procédé d'adsorption, pour connaître les performances d'équilibres d'adsorbant-adsorbat à température constante et pour contrôler les paramètres physiques qui influencent l'isotherme d'équilibre, comme la température, la force ionique et le pH de la solution [95].

Le rôle principal des modèles d'isothermes d'adsorption est de donner des

informations sur la distribution de soluté (adsorbat) dans la phase liquide jusqu'à la fixation sur la surface solide (adsorbant). Les modèles d'isothermes sont présentés par la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre[96].

Divers modèles mathématiques ont été proposés pour étudier l'adsorption à l'équilibre et sont illustrés dans le tableau ci-dessous (Tableau 1.10). Leurs hypothèses et leur application sont mentionnés dans le chapitre IV.

Tableau 1.10 Représente certains isothermes de deux et trois paramètres[91].

isothermes	Forme non linéaire	Forme linéaires	Représentation graphique
Les modèles de 2 paramètres			
Langmuir	$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
		$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \frac{1}{k_L q_m}$	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ vs C_e
		$q_e = -\left(\frac{1}{k_L}\right) \frac{C_e}{q_e} + q_m$	q_e vs $\frac{C_e}{q_e}$
		$\frac{q_e}{C_e} = -k_L q_e + k_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
		$\frac{1}{C_e} = k_L q_m \left(\frac{1}{q_e}\right) - k_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
D-R	$q_e = q_D e^{-k_D \varepsilon^2}$	$\ln q_e = \ln q_D - k_D \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs ε^2
Tamkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T C_e$	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
BET	$\frac{q_e}{(C_S - C_e)} = \frac{q_e C_{BT} C_e}{(C_S - C_e) [1 + (C_{BT} - 1) \left(\frac{C_e}{C_S}\right)] [1 + (C_{BT} - 1) \left(\frac{C_e}{C_S}\right)]}$	$\frac{C_e}{q_e (C_S - C_e)} = \frac{1}{q_m C_{BT}} + \left(\frac{C_{BT} - 1}{q_m C_{BT}}\right) \frac{C_e}{C_S}$	$\frac{C_e}{q_e (C_S - C_e)}$ vs $\frac{C_e}{C_S}$
Les modèles de 3 paramètres			
Redlich Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	$\ln \left[k_R \left(\frac{C_e}{q_e}\right) - 1 \right] = \beta \ln C_e + \ln \alpha_R$	$\ln \left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ vs $\ln C_e$
Toth	$q_e = \frac{k_T C_e}{(\alpha_T + C_e)^{\frac{1}{t}}}$	$\ln \left(\frac{q_e}{k_T}\right) = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln (\alpha_T + C_e)$	$\ln \left(\frac{q_e}{k_T}\right)$ vs $\ln (\alpha_T + C_e)$

$$\text{Sips} \quad q_e = \frac{\alpha_S C_e^\beta S}{1 + \alpha_S C_e^\beta S} \quad \beta_S \text{Ln } C_e = -\text{Ln} \left(\frac{k_S}{q_e} \right) + \text{Ln } \alpha_S \quad \text{Ln } C_e \text{ vs } \text{Ln} \left(\frac{k_S}{q_e} \right)$$

B.1.9 Modèles cinétiques

Divers modèles mathématiques proposés pour étudier la cinétique d’adsorption sont illustrés dans le tableau ci-dessous (Tableau 1.11). Leurs hypothèses et leurs applications sont mentionnés dans le chapitre IV.

Tableau 1.11 : Représente quelque modèle cinétique.

Modèle cinétique	Forme linéaires	Représentation graphique	références
Pseudo premier ordre	$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{ln } q_e - k_1 t$	$\text{Ln} (q_e - q_t)$ vs t	
Pseudo second ordre	$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t}$ vs t	[97]
Diffusion inter-particulaire	$q_t = k_{int} t^{0,5} + C$	q_t vs $t^{0.5}$	
Bayod	$B_t = -0,499 - \text{Ln} (1 - F)$	B_t vs t	[98]

B.2 Adsorption sur colonne (adsorption en continue)

Processus largement utilisable dans les traitements des eaux usées avec une très importante charge de pollution [99]. En général, une quantité de polluants est continuellement évacuée dans des proportions contrôlées à l'aide d'une pompe à l'intérieur d'une colonne de verre verticale remplie de bio-adsorbant (lit), où se déroule le processus d'adsorption jusqu'à ce que le niveau de saturation du lit soit atteint après un certain temps de contact, également nommé la zone de transfert de masse (MTZ) [26].

B.2.1 Classification des colonnes d’adsorption a lit fixe

a. Classification selon le sens d’écoulement

D’après les recherches précédentes, il existe deux types d’adsorption sur colonne a lit fixe [99] :

- Le premier type correspond à un écoulement de l’adsorbat dans le même sens que la gravité (écoulement descendant) ;
- Le deuxième type s’effectue dans le sens opposé à la gravité (écoulement ascendant).

La figure (1.13) représente les deux types de l’adsorption sur colonne à lit fixe :

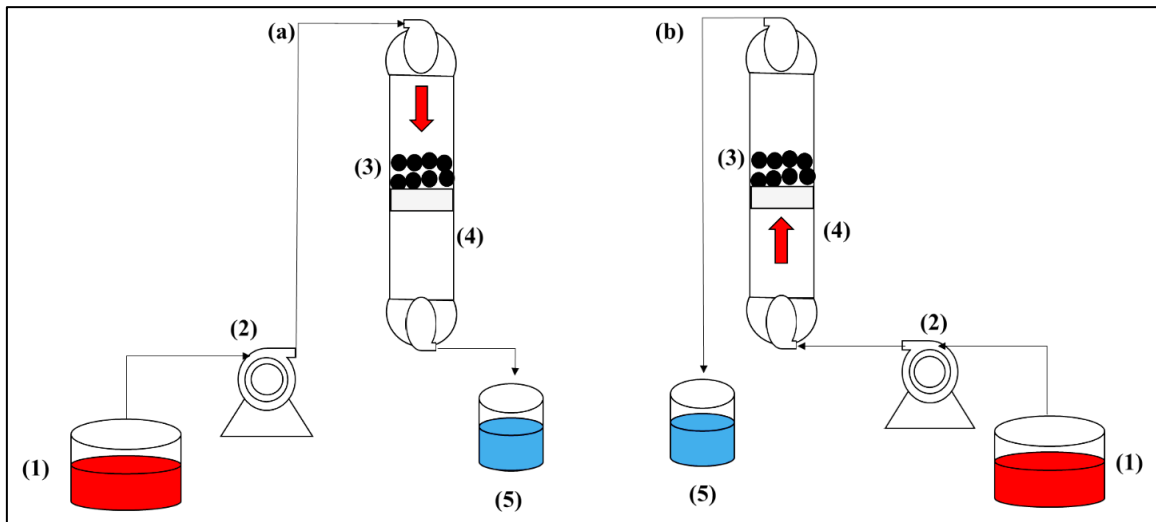


Figure 1.13 : Représentation du procédé d'adsorption sur colonne à lit fixe : (a) même sens de la gravité ; (b) sens opposé de la gravité. (1) réservoir d'alimentation, (2) pompe péristaltique, (3) bio-adsorbant, (4) colonne d'adsorption et (5) réservoir de récupération.

D'après la littérature, la figure (1.13a) représente le procédé le plus couramment dans la pratique pour traiter les eaux usées à cause de sa grande capacité d'adsorption [101].

b. Classification en fonction de leur nombre et de leur emplacement

Parfois, l'utilisation d'une seule colonne d'adsorption ne suffit pas à atteindre un pourcentage élevé d'élimination des polluants à l'échelle industrielle. Par conséquent, des méthodes améliorées ont été développées afin de suivre l'évolution des concentrations en polluants tout au long de l'année. Ces méthodes sont illustrées dans les deux figures ci-dessous (Figure 1.14) (Figure 1.15) :

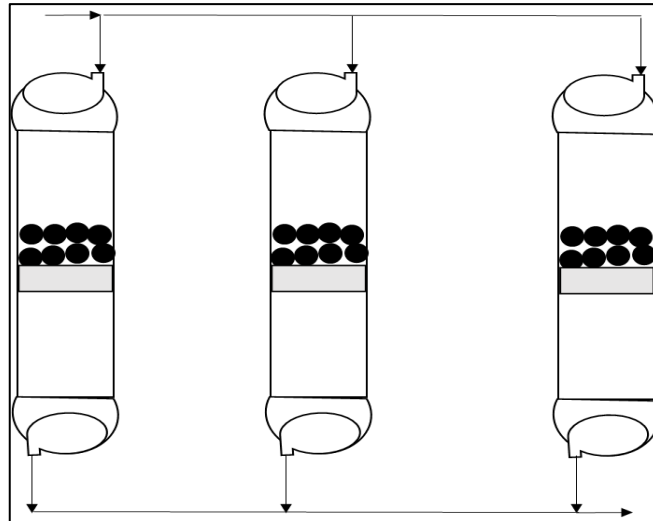


Figure 1.14 : Adsorption en continu multiple en parallèles.

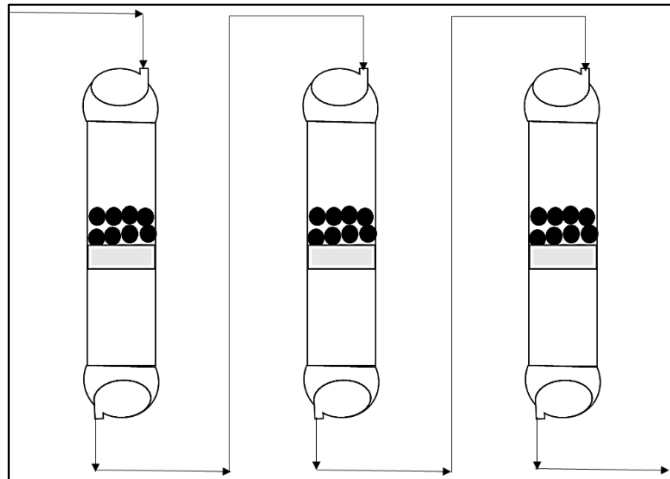


Figure 1.15 : Adsorption en continu multiple successive.

B.2.2 Avantages et inconvénients de l'adsorption sur colonne

L'adsorption sur colonne à lit fixe présente de nombreux avantages [102] :

- Opération simple, facile à manipuler ;
- Le processus donne de bons rendements d'élimination des contaminants ;
- La différence de concentration à l'intérieur de la colonne agit mieux comme force motrice nécessaire à l'adsorption, ce qui entraîne une amélioration de la qualité des effluents ;
- Applicable pour traiter les eaux usées de diverses industries qui possèdent divers types de contaminants ;
- L'étude de l'adsorption en continu permet d'étudier l'évolution de la concentration en fonction du temps. Cette étude produit une courbe de percée qui permet de calculer les performances de la colonne ;

- Il est facile de comprendre l'adsorption sur lit fixe, et cela est dû à la présence d'un grand nombre de modèles disponibles dans les études précédentes ;
- capacité de traiter des grands débits de rejets industriels [103].

À côté inverse, plusieurs inconvénients sont mentionnés dans les diverses études de l'adsorption en continue (lit fixe) comme [99] :

- Pour qu'il soit commercialisé, il doit être réalisé à l'échelle pilote en utilisant un équipement expérimental, en l'améliorant et en déterminant les facteurs influençant son exploitation pour garantir son efficacité avant de l'appliquer à des grandes échelles
- Épaississement du lit (adsorbant) ;
- Flux d'alimentation incontrôlable.

B.2.3 Approche d'adsorption sur colonne à lit fixe

a. Méthode stochastique

Le phénomène qui se produit à l'intérieur de la colonne d'adsorption est un phénomène aléatoire qui fait l'objet d'une étude statistique, car l'évolution de concentration dans les deux phases n'est soumise ou représentée par aucune relation connue [104].

b. Méthode mathématique

Cette méthode permet de créer un modèle mathématique expliquant la répartition de la concentration dans les deux phases, temporellement et spatialement, sans négliger les facteurs impliqués [104].

c. Méthode expérimentale

Cette méthode, appelée aussi la méthode « zone de transfert de masse (MTZ) » [104], représente la zone la plus efficace et la plus rapide pour l'adsorption de solutés [99]. L'évolution de la concentration de soluté (C_t/C_0) dans la colonne d'adsorption en fonction du temps produit une courbe en forme de S, appelée courbe de percée [105]. Les figures ci-dessous représentent les courbes de percée.

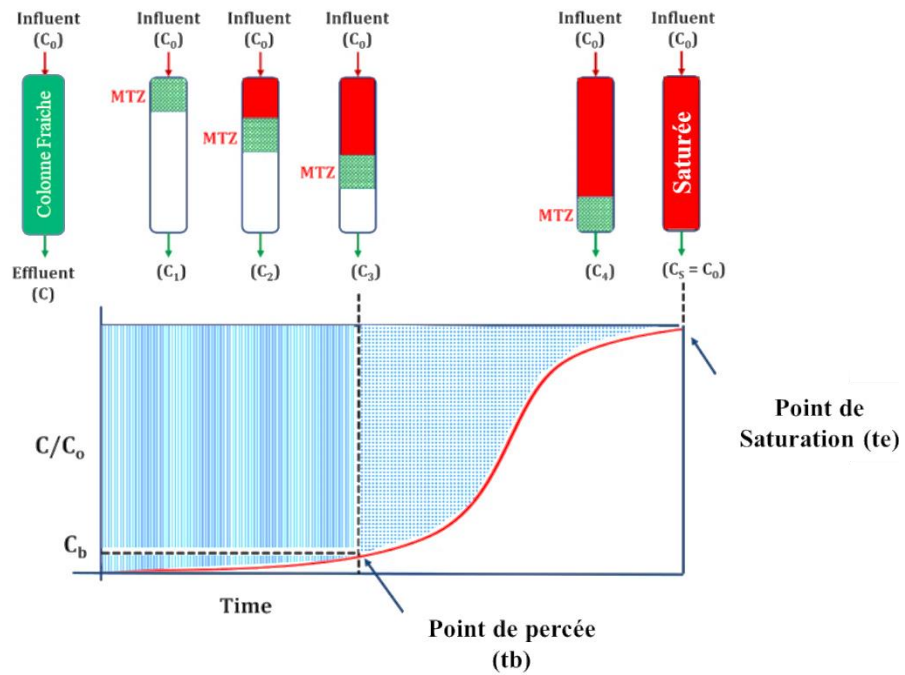


Figure 1.16 : Représentation de la courbe de percée[103].

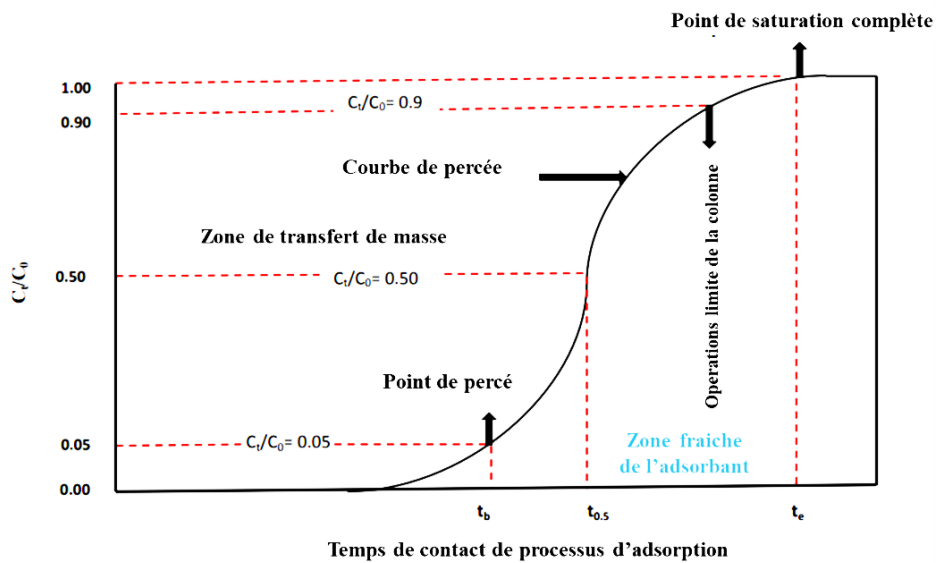


Figure 1.17 : Représentation de la courbe de percée avec les temps de chaque étape[106].

D’après les figures au –dessus (Figure 1.16) (Figure 1.17), la courbe de percée possède plusieurs stades qui peuvent être expliqués comme suit :

Si la concentration de soluté dans la colonne est inférieure à 0.05ppm [106], le soluté s'adsorbe rapidement et de manière efficace dans la colonne. La rapidité et l'efficacité peuvent être expliquées par le fait que l'adsorbant est mis en contact avec les couches supérieures de l'adsorbant de manière plus faible [31]. Dans le cas où le rapport se situe entre 0.05 et 0.9ppm, cela indique que la colonne continue de fonctionner, car l'adsorbant se déplace vers les niveaux non adsorbés de l'adsorbant dans la colonne (zone de transfert de

masse), où l'adsorption réelle se produit au point de rupture ($0.05 ; t_b$), et par la suite, la colonne est complètement saturée et il n'y a donc pas d'adsorption ($C_e=C_0$) dans le point de saturation ($0.9 ; t_e$), soluté. Il est à noter que le rapport de concentration à 50 % et le temps à t_{50} sont pris en compte au niveau industriel, au cours desquels la colonne d'adsorption est remplacée et la capacité de la colonne d'adsorption à adsorber les polluants présents à l'intérieur de la colonne est évaluée [106]. Lorsque le rapport atteint , cela signifie que la colonne est saturée, le lit est épuisé et la colonne ne fonctionne plus [105].

B.2.4 Analyse mathématique de la courbe de percée

Pour déterminer la performance de la colonne, on doit calculer les paramètres suivants (Tableau 1.12) :

Tableau 1.12: Paramètres de performances de la colonne à lit fixe.

Paramètre	Relation mathématique	Référence
Volume de l'effluent (L)	$V_{eff} = Qt_{tot}$	[107]
quantité totale de soluté adsorbée (mg)	$q_{tot} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^{t_{totale}} (C_0 - C_t) dt$ $= \frac{QC_0}{1000} \int_{t_0}^{t_{tot}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt$	[108]
masse totale de soluté (mg)	$m_{tot} = \frac{C_0 Qt_{tot}}{1000}$	[109]
Rendement d'adsorption (%)	$R = \frac{q_{tot}}{m_{tot}} \times 100$	[110]
Capacité d'adsorption de soluté à l'équilibre (mg/g)	$q_e = \frac{q_{tot}}{m}$	[111]
zone de transfert de masse (MTZ) (cm)	$MTZ = H \left(\frac{t_e - t_b}{t_e}\right)$	[112]
temps de contact avec le lit vide (EBCT)	$EBCT = \frac{V}{Q}$	[113]

Avec : Q (ml/min) débit volumique, C_0 et C_t (mg/L) concentration de l'effluent à t_0 et t respectivement, V (L) volume du lit garni, H (cm) la profondeur totale de l'adsorbant dans la colonne, t_e : le temps d'épuisement (min), t_b : le temps de **percee** (min).

B.2.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption sur colonne a lit fixe

Les modèles mathématiques de la cinétique d'adsorption à lit fixe ont été formés après une étude de bilan massique du transfert de soluté présent dans le flux massique qui traverse la longueur du lit à l'instant « t », et l'application d'hypothèses scientifiques prenant en compte les facteurs affectant le processus d'adsorption et les résultats expérimentaux ont permis la modélisation de la courbe de percée [114].

Divers modèles mathématiques ont été proposés pour étudier la cinétique d'adsorption dynamique solide-liquide ; certains de ces modèles sont illustrés dans le tableau ci-dessous (Tableau 1.13). Leurs hypothèses et leurs applications sont mentionnés dans le chapitre IV

Tableau 1.13 : Modèle de l'adsorption sur colonne [103].

Modèle	Equation linéaire	Représentation graphique	Paramètres de modèle
Thomas	$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C_t} \right) - 1 \right] = \frac{K_{TH} q_0 m}{Q} - k_{TH} C_0 t$	$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C_t} \right) - 1 \right] \text{ vs } t$	$k_{TH} = \left(\frac{mL}{mg \cdot min} \right)$ $q_0 (mg/g)$
Profondeur du lit à Durée de service (BDST)	$t = \frac{N_0}{C_0 F} Z - \frac{1}{k_{BDST} C_0} \ln \left[\left(\frac{C_0}{C_t} \right) - 1 \right]$	$t \text{ vs } z$	$k_{BDST} \left(\frac{ml}{mg \cdot min} \right)$ $N_0 (mg/g)$
Adem-bohart	$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C_t} \right) - 1 \right] = k_{AB} N_0 \frac{Z}{u} - k_{AB} C_t t$	$\ln \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right) - 1 \right] \text{ vs } t$	$N_0 (mg/g)$ $k_{AB} (min^{-1})$
Youn nelson (YNM)	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN} t + \tau k_{YN}$	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) \text{ vs } t$	$k_{YN} (mg/g)$ $\tau (min)$
Clark (CM)	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + Ae^{-rt}) \frac{1}{(n-1)}}$	$\frac{C_t}{C_0} \text{ vs } t$	A $r (min^{-1})$
Wolborska (WM)	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = \frac{\beta C_0}{N_0} t - \frac{\beta Z}{U}$	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \text{ vs } t$	$\beta (min^{-1})$ $N_0 (mg/g)$
Modifié d réponses à la dose (MDR)	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = a \ln(C_0 Q t) - a \ln(q_{mdr} m)$	$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) \text{ vs } \ln(C_0 Q t)$	$q_{mdr} (mg/g)$ a

B.3 Travaux réalisés dans le domaine d'adsorption (en batch et en colonne)

B.3.1 Adsorption des colorants en Batch

Cette section se concentre sur une analyse des recherches réalisées sur le processus d'adsorption en mode batch, en identifiant et en discutant des études les plus notables effectuées et publiées dans la littérature qui ont utilisé les propriétés de divers matériaux naturels et/ou synthétiques, d'origine minérale ou organique, dans l'élimination des colorants RD 81, VC-H3G et RT. Les coquillages de coque sont soumis à une préparation pour absorber ces polluants.

a. Adsorption de colorant RD 81 (Rouge direct 81)

I. Ali et *al.*(2012)[115] ont examiné l'adsorption du colorant Direct Red 81 (DR81) en utilisant de la sciure de bambou (BSD) et de la sciure de bambou traitée (TBSD). Le processus de bio-sorption du colorant RD 81 a été suivi par la variation des effets tels que la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact. La capacité d'adsorption maximale (q_m) obtenue à partir des tracés isothermes de Langmuir était de 6,43 mg/g (89 %) (DR81-BSD) et de 13,83 mg/g (92 %) (DR81-TBSD) à 303 K. Les modèles Freundlich et Halsey ont décrit les données de manière plus appropriée par rapport aux modèles Langmuir, Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR), Harkin-Jura et Temkin. La cinétique de l'adsorption se conformait bien à l'équation cinétique du pseudo-second ordre. Le processus d'adsorption était contrôlé à la fois par des diffusions de film liquide et par des diffusions intra-particulaires. Les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) suggèrent que le processus d'adsorption est spontané, endothermique, avec une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution.

Selon M. Momen Heravi et al. (2012) [116], l'adsorbant utilisé pour la bio-sorption d'un colorant textile, le rouge direct 81, est la biomasse végétale de Chamomilla. La sorption en système fermé a été analysée en prenant en compte les effets suivants : concentration du colorant, dose d'adsorbant et température. De plus, les propriétés cinétiques et thermodynamiques ont été déterminées pour la bio-sorption du Direct red 81 par la plante de camomille. La capacité maximale de bio-sorption de Rouge direct 81 ($q_m=10 \text{ mg.g}^{-1}$) a été obtenue à 25 °C. Les études cinétiques et isothermes ont indiqué que le processus de bio-sorption obéit à un pseudo-deuxième ordre et au modèle isotherme de Langmuir. En outre, divers paramètres thermodynamiques ont été calculés, notamment les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS). La

bio-sorption du Direct Red 81, un colorant au charbon actif produit à partir de la plante Chamomilla, a été réalisée spontanément et exo-thermiquement. Selon cette enquête, il est suggéré que ce processus est une bio-sorption physique. Les recherches ont démontré que la plante Chamomilla avait la capacité d'être un biosorbant alternatif pour éliminer le colorant Direct Red 81 en utilisant une solution aqueuse.

La pierre ponce a été utilisée par Amir Hossein et al. (2012) [117] pour atténuer l'effet des colorants Rouge réactif 120 (RR120) et Rouge direct 81 (RD 81). Le processus de l'adsorption a été mené dans un réacteur discontinu. Les effets, tels que le temps de contact et le pH initial, ont été observés. L'étude des isothermes est effectuée à l'aide du modèle de Langmuir et de Freundlich. Les expériences indiquent que l'élimination du RR120 et des colorants DR 81 est liée aux modèles isothermes de Langmuir ($R^2 > 0,964$) et de Freundlich ($R^2 > 0,932$). En règle générale, les résultats de l'étude ont démontré que la pierre ponce peut être utilisée de manière économique et efficace pour éliminer les colorants des eaux usées industrielles textiles.

N. Sharma et al. (2014) [118], ont étudié l'élimination du colorant rouge direct 81 par deux adsorbants : la pelure de pomme de terre et l'écorce de neem (déchets agricoles) active par HCHO et H₂SO₄ séparément. L'étude expérimentale a été réalisée en batch en variant les effets suivants : la dose de biosorbant, la concentration, le pH et la température. L'étude cinétique a été réalisée à l'aide de deux modèles : le modèle pseudo-premier et le pseudo-deuxième ordre, car elle a indiqué que le processus d'adsorption est une chimisorption, et cela est dû au coefficient de corrélation élevé du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour les différents adsorbants : PP, NB, APP et ANB. Les résultats de l'étude thermodynamique obtenus ont démontré que le processus d'adsorption n'est pas spontané, exothermique et peut être inversé. Une élimination significative du colorant a été observée sur la peau de pomme de terre traitée au formaldéhyde parmi tous les adsorbants. Dans le cadre de l'essai par jar test, tous les quatre adsorbants ont enregistré une quantité maximale de colorant adsorbé, soit PP (58,8 mg/g) > APP (10,4 mg/g) > NB (8,4 mg/g) > ANB (5,7 mg/g).

Dans leur étude, M. Momen Heravi et al. (2014) [119], ont opté pour l'utilisation du labyrinthe de soie en tant que biosorbant en vue de traiter le colorant rouge direct 81 (RD 81) dans une solution d'eau. Les effets de l'élimination du RD 81 ont été évalués en fonction de la température, de la quantité de biosorbant, du temps de contact, de la concentration initiale du RD 81 et de l'irradiation ultrasonique. De plus, l'étude cinétique et les isothermes sont suivis par les isothermes de Langmuir et de Freundlich, ainsi que par

des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre respectivement. Les résultats de la cinétique des expériences ont révélé que la bio-sorption du DR 81 sur un labyrinthe de soie modifié peut être décrite avec un modèle de pseudo-second ordre, tandis que les données d'isotherme d'équilibre étaient bien décrites par le modèle de Freundlich. Les valeurs thermodynamiques négatives de (ΔH) et (ΔG) ont montré que la bio-sorption est un processus endothermique et se produit spontanément dans la nature. Les résultats ont montré que ces déchets peuvent être un biosorbant approprié pour l'élimination des effluents industriels en raison de leur faible coût et de leur haute efficacité.

Khamparia et al. (2016) [120] ont testé un adsorbant à faible coût pour sa capacité d'adsorption à éliminer un colorant dangereux des eaux usées textiles. Le présent article évalue les résultats relatifs à l'étude menée sur l'élimination d'un colorant diazoïque sulfoné, Direct Red 81, par adsorption sur un adsorbant naturel, Argémone mexicaine. Des essais d'adsorption ont été réalisés en mode batch et en colonne pour examiner l'influence de divers paramètres sur l'efficacité d'élimination de l'adsorbant naturel inexploré. Une colonne à lit fixe a été conçue et les paramètres nécessaires ont été calculés en appliquant une approche cinétique de transfert de masse. Les données obtenues ont été utilisées avec succès pour assimiler différents modèles d'isothermes d'adsorption. Les données isothermes se sont avérées bien correspondre au modèle d'adsorption de Langmuir. L'énergie d'adsorption moyenne estimée à partir du modèle isotherme D-R a été obtenue à $1.34 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui confère en outre au processus chimique d'adsorption. L'interaction d'adsorption du colorant direct sur *A. mexicana* obéissait à une équation de vitesse de pseudo-second ordre. Des études de diffusion intra-particulaire ont révélé que l'interaction d'adsorption des colorants était complexe et que la diffusion intra-particulaire n'était pas la seule étape limitante. Les opérations sur colonne ont montré une bonne adsorption avec une saturation du colorant de 98 %.

Dehghani et al. (2017) [121] ont appliqué la solution neutre contenant du cuivre comme biosorbant pour évaluer le pourcentage d'adsorption du colorant RD 81. Le processus de biosorption s'est déroulé à l'intérieur d'un réacteur discontinu, et les effets de quelques facteurs ont été étudiés, tels que la dose d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH et le temps de contact. L'expérience indique une efficacité maximale d'adsorption (41.84 %) lorsque l'adsorbant est administré à 2 g/L, avec un pH de 3, une concentration initiale de colorant de 50 mg/L et un temps de contact de 60 minutes. Lorsque la dose d'adsorbant augmentait et que le pH diminuait, on a constaté une augmentation de l'efficacité d'adsorption du colorant. Des tests ont été effectués sur les

modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich, et ils ont montré que le modèle de Langmuir ($R^2 \geq 0,99$) était plus adapté que le modèle de Freundlich et que la capacité d'adsorption maximale ($q_m = 26,2 \text{ mg/g}$). En outre, les taux d'adsorption observés se conforment à une cinétique de pseudo-second ordre avec une bonne corrélation ($R^2 \geq 0,99$), ce qui suggère que l'absorption de RD81 par (SNCC) est de nature chimisorption. La récupération de la plus grande quantité d'adsorbant, qui représente 85 %, a été réalisée en utilisant de NaOH 0,1 M. Les résultats suggèrent que le NSCC pourrait être utilisé pour éliminer le colorant DR 81 en raison de son faible coût et de son efficacité relativement élevée.

Dehaen et al. (2018) [122] ont testé et évalué la faisabilité de l'utilisation de la limaille de fer pour l'adsorption du colorant DR 81 à partir des solutions aqueuses. L'adsorption en batch a été réalisée par rapport à différents effets comme l'effet du pH, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du colorant DR 81 et le temps d'adsorption. Le processus d'adsorption a également été évalué. L'étude en batch donne une efficacité maximale d'adsorption de colorant DR-81 pour les conditions opératoires suivantes : pH : 3, dose d'adsorbant : 2.5 g/L, temps de contact : 30 min et concentration initiale du colorant : 50 mg/L. L'efficacité d'adsorption du colorant RD81 est proportionnelle à l'augmentation de la dose d'adsorbant et du temps d'adsorption. Les études cinétiques et isothermes ont indiqué que le processus d'adsorption obéit à un modèle isotherme de pseudo-premier ordre ($R^2 > 0.99$) et de Langmuir ($R^2 = 0.954$). Les résultats expérimentaux de l'adsorption du RD 81 ont indiqué que la limaille de fer a le potentiel d'agir comme un adsorbant alternatif pour éliminer le colorant DR-81 d'une solution aqueuse.

Les déchets du gâteau de filtration ont été utilisés par Aly et al. (2021) [123] comme adsorbant en raison de leur faible coût pour éliminer le colorant azoïque sulfoné (RD81), le rouge direct. Dans le cadre de l'étude d'adsorption, l'efficacité d'élimination de l'adsorbant a été examinée en utilisant un mode batch, en prenant en considération la dose de biosorbant, le pH, le temps de contact et le diamètre des particules. Les modèles de Freundlich ($R^2=0,986$) et de Dubinin ($R^2=0,98$) ont montré qu'ils peuvent représenter le processus d'adsorption, d'après l'étude de différents modèles : Freundlich, Tamkin, Dubinin. Une étude cinétique a été effectuée pour les modèles variés tels que : le premier pseudo-ordre, l'Eovlitch et le pseudo-second ordre. L'étude expérimentale peut être exprimée par le modèle de pseudo second ordre ($R^2 = 0,9999$), ce qui indique que le processus d'adsorption est du type adsorption chimique.

b. Adsorption de colorant Vert Cibacron -H3G (CI réactive green 12)

Figueiredo et al. (2005)[124] ont effectué un test sur la coquille (*Anodonta cygnea*), la plume de Sepia (*Sepia officinalis*) et la plume de calmar (*Loligo vulgaris*). Le VC T3G-E (CI Vert Réactif 12) et le Vert Solophenyl BLE 155% (CI direct green 26) ont été retenus comme colorants, qui sont habituellement utilisés dans l'industrie textile. L'équilibre a été vérifié à une température de 20°C, puis le modèle de Langmuir et Freundlich a été utilisé. Les résultats de deux modèles démontrent que les deux modèles Langmuir et Freundlich donnent des résultats acceptables. De plus, cette étude révèle que les capacités d'adsorption des matériaux augmentent après un traitement chimique comprenant la déminéralisation/déproteïnisation. En fin de compte, les coquilles (*Anodonta cygnea*) peuvent être utilisées comme un adsorbant novateur pour traiter les colorants présents dans les effluents industriels.

Patel et al. (2011) [125] ont utilisé de la poudre de feuille de goyave activée pour éliminer le Noir réactif 5 (NR 5) et le Vert réactif 12 (VC). Une étude paramétrique des paramètres est effectuée lors du processus de sorption des colorants, en se concentrant sur le dosage de l'adsorbant et la durée de contact respectivement. Les isothermes de Freundlich, de Langmuir, de Redlich-Peterson, de Dubinin-Raduskevich et de Temkin ont été utilisées pour décrire les caractéristiques d'équilibre de l'adsorption. Le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour présenter le processus d'adsorption de VC et NR 5, avec un coefficient de corrélation maximale ($R^2 > 0,99$). L'étude de la cinétique d'adsorption implique l'utilisation des modèles pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, intra-particulaire et Elovich. Les résultats cinétiques montrent que le modèle de deuxième ordre est le plus adéquat pour présenter le processus de bio-sorption ($R^2 > 0,99$). D'après les données thermodynamiques, l'enthalpie (ΔH°) et l'énergie (ΔS°) indiquent que le processus d'adsorption se produit exothermiquement en raison de l'augmentation du désordre des molécules des colorants sur la surface solide de l'adsorbant. De plus, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) témoignent de la spontanéité du processus.

B.3.2 Adsorption en batch par les coquillages de coque

La carapace de crabe (*Scylla soirée*) et la coquille de coque (*Anadara granosa*) ont été employées par K. Budin et al. (2014) [126] pour éliminer les particules et les composés chimiques des effluents industriels. Cette étude a été effectuée en utilisant un pH constant, autour de 4, à température ambiante, et en agitant tous les échantillons à 150 tpm. Des critères tels que la quantité d'adsorbant (0.25- 0.5-1 g), les types d'adsorbant (crabe-

coquillage de coque) et le temps d'équilibre (0-540 min) ont été pris en compte dans le cadre de cette étude. Les carapaces de crabes ont enregistré l'adsorption la plus élevée de métaux lourds par rapport aux coques. Après 60 minutes, tous les métaux lourds, sauf le chrome, ont réussi à rester stables. Par rapport à d'autres quantités d'adsorbant, 1.0 g a été la quantité de métaux lourds adsorbée la plus importante. Dans les effluents industriels, le chrome est le métal le plus lourd qui ait été éliminé. Dans les eaux usées industrielles. La valeur la plus élevée a été enregistrée à 97,45 %. Le CaCO_3 et la chitine sont importants pour adsorber les métaux lourds dans les effluents industriels.

Ayodele et al. (2016) [127] ont étudié la pertinence de la poudre de coquille de coque (CS) pour éliminer les ions métalliques Pb et Zn. Il y a eu une étude sur l'effet de la concentration, du pH, du temps de contact, de la dose d'adsorbant et de la température sur la capacité de sorption de ces adsorbants. Il a été découvert, d'après les résultats, que la coquille de coque est un adsorbant efficace pour les ions Pb^{2+} et Zn^{2+} à température ambiante. Les deux ions ont un comportement d'adsorption concurrentiel. La coquille de coque absorbait respectivement 24.66 et 21.70 mg/g de Pb^{2+} et de Zn^{2+} à une concentration de solution de 100 mg/L. La modélisation de l'adsorption de ces ions métalliques s'est basée sur les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. La sorption de Zn^{2+} et de Pb^{2+} par la coquille de coque est bien décrite par les isothermes de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich. Les études thermodynamiques et cinétiques ont également révélé que le processus d'adsorption était de nature endothermique et suivait le pseudo-deuxième ordre. Il est établi que le coquillage de coque a la capacité de réduire et d'éliminer les ions métalliques tels que le plomb et le zinc dans les eaux usées.

L'utilisation des coquilles de coques broyées (*Anadara granosa*) comme adsorbant pour le traitement de l'eau de rivière polluée a été mentionnée dans l'étude de Moideen et al. (2016) [20]. Les données expérimentales ont été analysées par le modèle de Freundlich et Langmuir. Les résultats de modélisation montrent que le modèle de Freundlich présente mieux le processus de l'adsorption à cause du coefficient de corrélation ($R^2 = 0.9798$) qui est plus grand que ceux de l'isotherme de Langmuir ($R^2 = 0.5737$). Aussi, les résultats indiquent que la coquille de coque broyée peut réduire la DCO avec une capacité d'adsorption de 5.3191 mg g⁻¹.

Daud et al. (2017) [128] ont appliqué les coquillages de coque pour traiter le lixiviat de décharge. Les effets suivants ont été étudiés : la vitesse d'agitation, le pH et le dosage. Ce processus est suivi par la demande chimique en oxygène (DCO). Les conditions optimales d'agitation ont été déterminées à 150 tpm en fonction de l'adsorption de la DCO

par le matériau. Le pH et le dosage optimaux étaient respectivement de 5,5 et 35 g/L. Les résultats expérimentaux sont modélisés par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les résultats de modélisation ont indiqué que l'isotherme de Langmuir est mieux adaptée que l'isotherme de Freundlich

Daud et al. (2017) [129] ont examiné comment les lixiviats étaient traités sur un support qui contient un mélange de deux matériaux, à savoir du coquillage de coque et du charbon actif granulé (CAG) en coque de noix de coco, en utilisant à la fois du DCO et du $\text{NH}_3\text{-N}$. Dans un réacteur fermé, le traitement des lixiviats a été réalisé en ajustant les paramètres tels que le rapport de mélange optimal, la vitesse d'agitation, la durée d'agitation, le pH et le dosage. L'étude paramétrique révèle que le rapport optimal entre le charbon actif granulaire et les coquilles de coques était de 20:20, avec une vitesse d'agitation de 150 tpm, un pH de 6, un temps d'agitation de 120 min et un dosage de 32 g. L'analyse de l'isotherme d'adsorption révèle que l'isotherme de Langmuir a donné le meilleur ajustement aux données expérimentales par rapport à l'isotherme de Freundlich, avec une capacité d'adsorption maximale de DCO et d'ammoniaque égale ($q_{\text{mCOD}} = 46.181 \text{ mg/g}$, $q_{\text{mNH}_3} = 486.66 \text{ mg/g}$). Les résultats démontrent que le coquillage de coque peut être employé comme un adsorbant efficace et économique.

Tantr et al. (2021) [130] ont utilisé la coque (*Anadara granosa*) comme un adsorbant pour adsorber les métaux lourds : cadmium (Cd), cuivre (Cu) et plomb (Pb). La mesure de la capacité de l'adsorbant a été testée dans les conditions suivantes : vitesse d'agitation (90 tpm) ; concentration initiale de métal (20 ppm) ; poids de l'adsorbant (0,1 – 0,5) ; temps de contact de 20 minutes et 30 minutes. L'optimisation de l'effet de dose montre que l'adsorbant de masse 0.5 g peut réduire la concentration de cadmium (Cd), de cuivre (Cu) et de plomb (Pb) de > 75 %. Les résultats expérimentaux sont modélisés par les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. Les résultats des modèles montrent que le modèle de Freundlich est le modèle le plus adéquat pour présenter le processus d'adsorption du cadmium (Cd), du cuivre (Cu) et du plomb (Pb) à cause de son coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0.999$). Ces résultats montrent que les coques (*Anadara granosa*) jouent le rôle d'un adsorbant économique pour éliminer les polluants non organiques comme le Cd, le Cu et le Pb.

Dans une étude menée par Kasim et al. (2022)[131], des coquilles de coques crues, des coquilles de coques calcinées, des os de poulet crus (RCB) et des os de poulet calcinés (CCB) ont été utilisés. Dans une solution de phosphate préparée artificiellement, on a mis en place l'effet de dose de l'adsorbant (0.1-1g). D'après les résultats, CCS a réussi à

éliminer le phosphate de manière efficace avec une élimination maximale de 0.1 g (90.02 % d'élimination du phosphate), tandis que RCB a réussi avec une élimination de 0.2 g (58.78 % d'élimination du phosphate). En résumé, il semble que l'utilisation de la coquille de coque par rapport à l'os de poulet en tant qu'adsorbant naturel permet une élimination efficace des espèces de phosphate des solutions.

Une étude de l'efficacité de l'élimination du Mn et du Cu par les coquilles de coque séchées a été réalisée dans la recherche de Ridzwan et al. (2022) [22]. L'adsorption en batch a été utilisée pour déterminer le dosage optimal en utilisant une gamme de 3 g à 24 g de coquilles de coques séchées et en prenant des périodes de contact de 15 minutes à 150 minutes. Les résultats indiquent que 77.8 % et 88.9 % du Mn et du Cu ont été éliminés en utilisant des coquilles de coques séchées, respectivement, avec un dosage optimal de 15 g et un temps de contact optimal de 105 minutes. Trois modèles isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin) ont analysé les données d'équilibre pour l'adsorption. Dans le cas des trois modèles d'isothermes, le modèle de Temkin était celui qui correspondait à l'isotherme d'équilibre pour le Cu. La valeur du facteur de corrélation enregistrée est ($R^2=0.963$), alors que le modèle de Langmuir a décrit de manière satisfaisante les données expérimentales de Mn, avec une capacité d'adsorption maximale égale $q_{m\ Mn} = 0.022\text{ mg/g}$ et $q_{m\ Cu} = 0.139\text{ mg/g}$. Les données expérimentales ont été analysées par 3 modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et Elovich. Les études cinétiques ont montré que l'adsorption de Cu et de Mn sur la coquille de coque suit le pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation de 1 et de 0.997, respectivement. Finalement, on constate que le coquillage de coque est un biomatériau économique capable d'adsorber Cu et Mn.

Mohd Zain et al. (2022) [132] ont testé la calcination de coquillage de coque sur le pourcentage d'élimination des composés phosphatés d'une solution d'eau usée synthétique. Le processus d'adsorption de phosphore a été réalisé dans les conditions suivantes : concentration de phosphate (10 ppm), temps de contact (60 min) avec la variation de dose de l'adsorbant (0,2–1,0 g). L'optimisation de l'effet de dose (1 g) donne un pourcentage d'élimination de 94,96 % du phosphore des eaux usées synthétiques. Par ailleurs, le traitement à 60 minutes a permis d'adsorber 95,74 % du phosphore. Le processus d'adsorption utilisant les déchets de coquilles de coques est avantageux en raison de son faible coût. Utiles et potentiellement bénéfiques pour l'environnement.

D'après l'étude de Panpho et al. (2023) [133], le plomb et le cadmium ont été étudiés et éliminés dans une solution aqueuse en utilisant des coquillages de coque bruts et calcinés (700-950 °C). D'après les résultats, l'efficacité pour éliminer le plomb était

d'environ 97 %, 96 % et 99 %, et celle pour éliminer le cadmium était de 100 %, 98 % et 99 % à des températures de 700 °C, 900 °C et 950 °C, respectivement. Les résultats de cette étude montrent que le carbonate de calcium issu du CS est un adsorbant efficace et peu coûteux pour l'adsorption du Pb et du Cd en solution aqueuse.

Nayeem et al. (2023) [134] ont fait référence à l'observation de l'adsorption de phosphore des eaux usées pétrochimiques simulées en utilisant des coquillages de coque brut et calcines. L'optimisation du procédé montre que la poudre fine a permis d'éliminer jusqu'à 52.27 % du phosphore après 40 minutes, par rapport à la poudre grossière qui n'a permis d'éliminer que 16.67 %. En outre, la poudre de coquille calcinée a démontré un taux d'élimination du phosphore plus élevé, c'est-à-dire jusqu'à 62.37 %, par rapport aux poudres de coquille brutes dans les conditions suivantes : vitesse de rotation (125 tr/min), dose (7 g/L) et plus grande surface (taille de particule plus petite) de la poudre de coquille. L'isotherme d'adsorption a été examinée en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich, mais les données isothermes s'adaptent de façon plus adéquate au modèle de Freundlich ($R^2 = 0.9836$). Dans l'ensemble, cette étude a contribué à élaborer un adsorbant plus respectueux de l'environnement et abordable.

La faisabilité du traitement de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biochimique en oxygène (DBO), de l'azote ammoniacal (AN) et des solides totaux en suspension (TSS) d'une eau naturellement contaminée a été explorée par un nouvel adsorbant coquillage de coque, qui est illustré dans la recherche de Low et al. (2024) [135]. Sur la base de l'expérience de jar test, la dose optimale de CS dans l'élimination de la DCO s'est avérée être de 3 g/L avec un pourcentage d'élimination maximal de 42.86 %. Cette recherche a permis d'établir que les déchets de CS sont viables en tant qu'adsorbant pour la décontamination de l'eau, avec un pourcentage d'élimination satisfaisant de 98.39 % pour l'AN, suivi de 66.67 % pour la DBO, de 52.78 % pour la DCO et de 31.25 % pour les MES. L'étude cinétique a été réalisée par le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, diffusion interparticulaire et Elovich. Les résultats indiquent que le modèle du premier ordre est le plus approprié pour prédire comment les coquillages de coque absorbent la demande biochimique en oxygène (DBO) et en azote ammoniacal (AN). De plus, l'application de la DCO sur le coquillage de coque entraînait une réaction de pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir est plus approprié pour expliquer comment la DCO, la DBO, l'AN et le MES absorbent, selon une étude des isothermes. En résumé, le coquillage de coque peut être employé comme un adsorbant pour retenir les matières organiques et les nutriments dans les eaux de rivière contaminées.

B.3.3 Adsorption sur colonne par les coquillages de coque

Les coquilles de coques broyées (*Anadara granosa*) sont utilisées comme un adsorbant pour le traitement de l'eau de rivière polluée dans un système d'adsorption en continu (lit fixe) a été appliqué dans l'étude de Moideen et *al.*(2016) Les résultats expérimentaux donnent des courbes de percée. Ces courbes sont modélisées par les formes linéaires le modèle de Thomas, de Yoon-Nelson et le modèle d'Adam-Bohart. Les résultats de cette modélisation montrent que le modèle d'Adam-Bohart est plus adéquat à cause de leur coefficient de corrélation qui est plus élevée que celle des autres modèles testés au cours de l'expérience.

Les coquilles de coques broyées (*Anadara granosa*) sont utilisées comme un adsorbant pour le traitement de l'eau de rivière polluée dans un système d'adsorption en continu (lit fixe) qui a été appliqué dans l'étude de Moideen et *al.* (2016) [20]. Les résultats expérimentaux donnent des courbes de percée. Ces courbes sont modélisées par les formes linéaires, le modèle de Thomas, le modèle de Yoon-Nelson et le modèle d'Adam-Bohart. Les résultats de cette modélisation montrent que le modèle d'Adam-Bohart est plus adéquat à cause de son coefficient de corrélation qui est plus élevé que celui des autres modèles testés au cours de l'expérience.

L'application de coquillage de coque en tant qu'adsorbant permet d'éliminer les ions de cadmium (Cd^{2+}) dans un système d'adsorption en continu à lit fixe, comme indiqué dans la recherche de Tuan-Anh et *al.* (2021) [136]. Le plan d'expérience de Box-Behnken effectue une évaluation de la concentration de Cd^{2+} (190-200-210 mg/L), du débit d'alimentation (7-8-9 mL/min) et de la masse d'adsorbant (4.5-5-5.5 g). Les modèles de Thomas, de Bohart-Adams et de Yoon-Nelson ont été utilisés pour analyser la modélisation cinétique des courbes de percée obtenues. D'après les données des modélisations cinétiques, il semble que le modèle de Thomas et le modèle de Yoon-Nelson soient plus appropriés pour prédire l'adsorption du cadmium (II) dans une colonne à lit fixe. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant dérivé des coquilles de coques pour neutraliser l'ion de métal lourd cadmium (II) dans une solution aqueuse en utilisant un milieu à lit fixe.

Conclusion

Ce chapitre a fourni des informations sur l'adsorption en tant que méthode d'élimination des colorants industriels. Ceci est dû à la simplicité de mise en œuvre en laboratoire (mode batch) et à l'échelle industrielle (en colonne), ainsi qu'à la facilité de

fabrication des adsorbants, grâce à leur occurrence naturelle ou à leur création artificielle par les humains. Il a aussi précisé que la technique d'adsorption aide à saisir les processus d'attachement des polluants sur la surface des adsorbants, en employant divers modèles afin d'examiner leur cinétique. En outre, ce dernier permet d'évaluer la capacité d'adsorption des polluants en appliquant divers modèles pour l'analyse des isothermes. Il permet également d'obtenir une perspective sur les divers adsorbants traditionnels employés pour la suppression des teintures textiles telles que le RD 81, le RT et le VC-H3G, et décrit l'usage de l'adsorbant novateur (coquille de coque) dans le but de l'élimination des polluants.

Partie C: Généralité sur les plan d'expérience

Introduction

Au cours des dernières années, on a eu recours à des techniques multidimensionnelles pour optimiser les méthodes analytiques. Ces techniques permettent l'optimisation simultanée de plusieurs variables et présentent plusieurs avantages, comme la rapidité d'analyse, le caractère pratique, l'économie et la réduction du nombre d'expériences à réaliser. De plus, ces méthodes peuvent produire des modèles mathématiques qui permettent d'estimer la pertinence ainsi que l'importance des effets des facteurs sur les processus et l'évaluation des effets des interactions entre les facteurs [137].

Dans cette partie, on a présenté les plans d'expérience, leur démarche, leurs avantages, leur terminologie, les types de plans d'expérience, les différentes analyses (mathématique, statistique et graphique), et enfin la section se termine par une citation des différents logiciels utilisés pour les plans d'expérience.

C.1 Présentation de plan d'expérience

Le principe de cette méthodologie est de mettre en œuvre un programme d'expérimentations visant à obtenir les informations les plus précises sur un problème spécifique avec un minimum d'expérimentations. Ses performances ont été prouvées dans différents domaines d'application, notamment en chimie et en mécanique, où un volume élevé de paramètres doit être simultanément optimisé[138].

C.2 Démarche de plan d'expérience

Pour l'utilisation des plans d'expérience, il y a une chaîne d'étapes pour la réalisation qu'il faut suivre [139] :

- Définir les objectifs et les réponses ;
- Sélectionner une stratégie des essais ;
- Détermination des facteurs ;
- Détermination du champ expérimental ;
- Définir le modèle expérimental ;
- Application de plan d'expérience ;
- Faire les expériences ;
- Analyse générale sur les résultats de l'expérimentation ;
- Réalisation d'une analyse mathématique, statistique et graphique pour le modèle ;
- Validation du modèle.

C.3 Les avantages de plan d'expérience

Parmi les principaux avantages du plan d'expérience par rapport à l'expérimentation traditionnelle, il peut être cité [140]:

- Minimiser le nombre d'expériences ;
- Étudier un grand nombre de facteurs influençant l'expérimentation ;
- déterminer les interactions entre les différents facteurs ;
- L'utilisation de la méthode de plan d'expérience donne de bons résultats avec haute précision ;
- Simplicité de modélisation des résultats.

C.4 Les types de plan d'expérience

Les principaux types sont[141]:

C.4.1 Plan de criblage

Le but principal de ce type est la détermination des facteurs significatifs qui influencent la réponse du modèle.

C.4.2 Plan d'optimisation

Le rôle principal de ce plan est de modéliser le phénomène par un modèle quadratique et de déterminer les conditions favorables pour une réponse optimale à l'aide des plans de surfaces.

C.4.3 Plan de mélange

Possède les mêmes objectifs de plan d'optimisation la seule différence est que les facteurs ne sont pas indépendants et contraints.

C.5 Les plans d'expériences les plus applicables

C.5.1 Plan Factoriel

Le plan factoriel développé par Davies (1954) [142], est le plus simple et le plus connu, car il utilise deux niveaux qui minimisent les essais expérimentaux. Le nombre des expériences est calculé par la forme suivante [143] :

$$N=2^k \quad (1.1)$$

k : nombre des facteurs.

Pour un plan factoriel de deux niveaux avec 2 ou bien 3 facteurs, les matrices sont présentées dans la figure (1.18) est les tableaux (1.14) et (1.15) :

Tableau 1.14: Matrice de 2 variables.

N° _{exp}	2 variables	
	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Tableau 1.15: Matrice de 3 variables.

N° _{exp}	2 variables		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

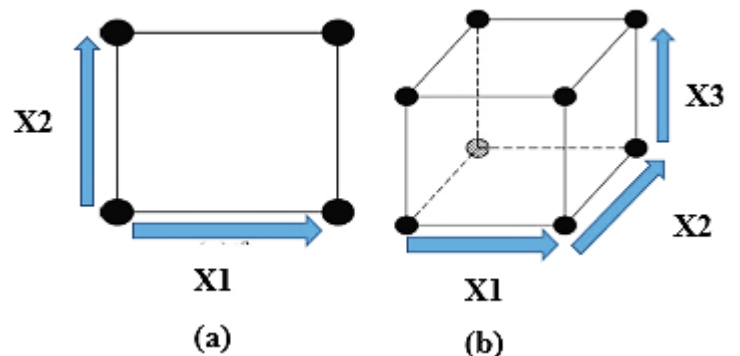


Figure 1.18: Matrice de plan factoriel (a) 2 variables (b) 3 variables.

C.5.2 Méthodologie de surface de réponse

La méthodologie de réponse de surface se concentre sur l'efficacité et les interactions entre les variables indépendantes. Cette technique est couramment applicable pour modéliser et analyser la surface de réponse et les conditions favorables pour une bonne réponse. Le but principal de l'utilisation de ce modèle est bien de minimiser le temps et le coût des essais [144].

Les modèles composites centraux et le plan Box-Behnken sont des modèles largement appliqués pour la conception expérimentale, spécialement l'étude des procédés pour trois niveaux [145]. Le modèle mathématique qui représente les surfaces de réponse s'écrit [146]:

$$Y_i = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i=1}^n B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n X_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1.2)$$

Y_i : la réponse du modèle ; **X_i, X_j** : les facteurs indépendants codés ;

X_{ij} : l'interaction codée entre deux facteurs ; B₀ : la constante du modèle ; B_i, B_j et B_{ii} : coefficients de régression du modèle ; N : nombre de facteurs indépendants.

Le modèle est basé sur la valeur codée des variables indépendantes. Le passage du codage aux valeurs réelles a été réalisé par la forme suivante [147] :

$$X(\text{codé}) = \frac{x - \frac{(x_{\max} + x_{\min})}{2}}{\frac{(x_{\max} - x_{\min})}{2}} \quad (1.3)$$

X : valeur codée ; x = valeur réelle (x_{max} : valeur réelle maximale ; x_{min} : valeur réelle minimale).

a. Plan Box Behnken

En 1960, le plan Box-Behnken (PBB) a été conçu, résultant de la combinaison de deux plans : un plan factoriel complet et un plan de bloc incomplet. Tous les essais sont situés sur les sommets sphériques de rayon racine. Le nombre des essais est calculé par la forme suivante : « $2k(k-1) + C$ », ($2k$) représente le plan factoriel complet, ($k-1$) le nombre d'essais de plan de bloc incomplet et (C) c'est le nombre de répétition dans le centre [148]. Le PBB est présenté par un modèle quadratique de deuxième degré. Tous les facteurs dans le plan Box-Behnken possèdent 3 niveaux : -1 (valeur minimale), 0 (le centre de l'intervalle) et +1 (valeur maximale de l'intervalle) [149].

Pour un plan de Box-Behnken de trois facteurs, il possède $12 + 3$ essais, soit 15 essais. La figure (1.19) représente un plan Box-Behnken de 3 facteurs.

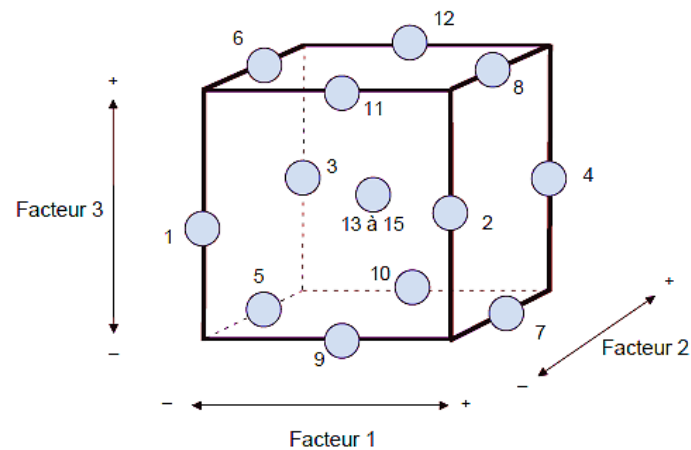


Figure 1.19 :Exemple sur le Plan Box Behnken de 3 facteurs[149].

b. Plan composite central

Le début de l'apparition a été en 1961 par Box et Watson [148]. La forme du plan (PCC) est $(2k + 2k + C)$ [150,151] ; à partir de cette forme, le modèle (PCC) est un ensemble d'expériences de plan factoriel complet ($2k$), fixées aux sommets du domaine d'étude, des essais de centre (C) du domaine et des essais en étoile ($2k$) situés à une distance (d) du centre du domaine d'étude [152]. La distance entre les points de l'étoile et le point central peut être choisie de différentes manières [153]. La figure (1.20) représente les sous-types du plan central composite :

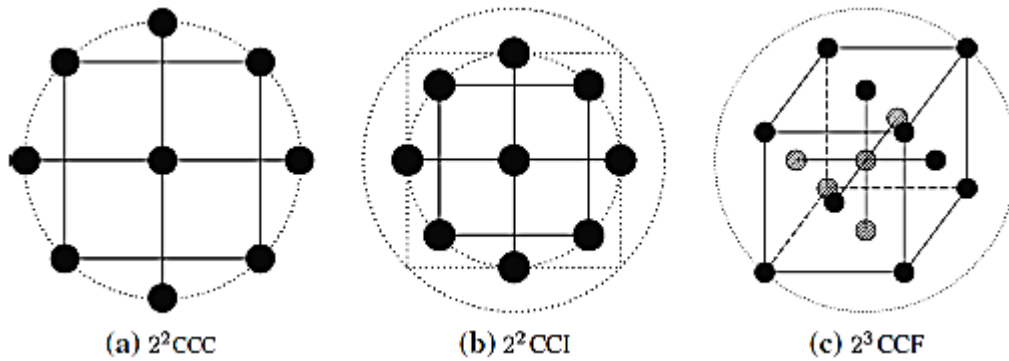


Figure 1.20 : Exemple sur le plan composite central [153].

C.6 Analyse du plan de surface

C.6.1 Analyse mathématique

Le but de cette analyse, c’est le développement mathématique entre la réponse et les facteurs qui influencent la réponse, ainsi que le calcul des effets du modèle.

C.6.2 Analyse statistique du modèle

Comprendre l'impact des paramètres d'entrée des données à partir d'une série de résultats expérimentaux est possible grâce à l'analyse de variance (ANOVA). La méthode des plans d'expériences permet aussi d'interpréter les données de sortie. Elle implique surtout de séparer la variation totale d'une expérience en éléments liés aux facteurs contrôlés et aux erreurs générées. La valeur P-value et la valeur F-value d'ANOVA sont utilisées pour évaluer la signification statistique des modèles quadratiques de prédiction. La probabilité (allant de 0 à 1) est la P-value dans le tableau d'ANOVA[141].

Tableau 1.16: Analyse de la variance [154].

	Somme des carrés (SC)	Degré de liberté	Carre moyens (CM)	F
Régression	SCEL	p-1	$\frac{SCEL}{p-1}$	$\frac{CML}{CMR} = \frac{\frac{SCEL}{p-1}}{\frac{SCER}{n-p}}$
Résiduel	SCER	n-p	$\frac{SCER}{n-p}$	
Totale	SCET	n-1	$\frac{SCET}{n-1}$	

Tableau 1.17: Sources de la variation et leur forme mathématique [155].

Source de variance		Somme des carres
Régression	SCEL	$SCEL = \sum_{i=0}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$
Résiduel	SCER	$SCER = \sum_{i=0}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2$
Totale	SCET	$SCET = SCEL + SCER = \sum_{i=0}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2$

a. Coefficient de détermination (R²)

La détermination R² est utilisée en tant qu'indicateur de l'adéquation du modèle pour une variable dépendante. Il donne une explication détaillée sur la manière dont les variables en tant que groupe, sont liées à la variable dépendante. Le coefficient de détermination multiple est calculé par la forme mathématique [156] :

$$R^2 = \frac{SCEL}{SCET} = \frac{\sum_{i=0}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=0}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2} \tag{1.4}$$

Comme la valeur de R² augmente même lorsque des termes indésirables sont ajoutés, on utilise souvent une autre mesure de R² ajustée [156]:

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{CMR}{CMT} = \frac{\frac{SCR}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}} \tag{1.5}$$

b. Test de Student « t »

C'est un paramètre de l'analyse statistique pour la vérification et la validation de la signification des facteurs et de leurs interactions. Pour une valeur de « t » plus grande que la valeur tabulée t (n-p ; 0.05), plus que les facteurs et les interactions sont significatifs.

c. La valeur de probabilité (p) et teste de Fischer

La valeur « F » et la valeur « p » sont liées à chaque coefficient. Les valeurs « F » sont utilisées pour évaluer la signification des coefficients de chaque paramètre à un niveau supérieur ou égal à 95 %, et les valeurs « p » sont fixées comme le niveau de signification minimal entraînant le rejet de l'hypothèse nulle H₀ (H₀ : Le facteur n'est pas influent). Plus la valeur « F » de Fisher est élevée, plus la signification des coefficients est confirmée par la valeur « p ». Plus la valeur « p » est faible, plus le terme est significatif [157].

La valeur de Fischer, est un rapport entre la variance du modèle et la variance résiduelle [158]. Cette valeur a été calculée et comparée à la valeur de « Fc » (critique) pour un niveau de signification α=0.05 et des degrés de liberté (p-1) (n-p). F[(p-1),(n-p) ;0.05] [159]. On obtient deux cas : Deux cas peuvent alors se présenter : dans le cadre du modèle de régression réduite, les effets linéaires, quadratiques ainsi que les interactions binaires incluses sont

statistiquement significatifs à un niveau de confiance de 95 %, lorsque $F_o > F_{crit}$ et que la valeur de p est inférieure à 0.05. À l'inverse, si ces conditions ne sont pas remplies, le terme est considéré comme non significatif [160].

C.6.3 Analyse graphique

C'est une analyse qui offre une meilleure visualisation des résultats du modèle à l'aide des graphes suivants : les effets principaux et les interactions, les courbes de contours et le plan de surface.

C.7 Logiciels de plan d'expériences

Au cours de la révolution technologique, la réalisation des plans d'expérience a été appliquée à l'aide de différents logiciels. Dans ce travail, le logiciel Minitab version 16 a été utilisé pour l'optimisation et la modélisation des procédés. Les autres logiciels sont illustrés dans le tableau (1.18) :

Tableau 1.18: Principaux logiciel appliqués des plans d'expériences avec leurs sites internet [161].

logiciel	Site internet correspond
Minitab	http://www.minitab.fr
JMP	http://www.jmpdiscovery.com
Design expert	https://www.web-design-expert.com
Statistica	http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica
Moud	http://www.umetrics.com
Pirouette	http://www.infometrix.com
statgraphics	http://www.sigmaplus.fr
unscrambler	http://www.camo.no

Conclusion

Cette partie présente une généralité sur la solution (logiciels de plans d'expérience) pour réduire le nombre d'expériences, identifier les facteurs qui affectent le processus grâce à des plans factoriels, la modélisation et l'optimisation par la méthodologie de surface (Box-Behnken et plan composite central) et faciliter la compréhension des résultats par l'application de différentes analyses : mathématique, statistique et graphique.



CHAPITRE II
METHODES ET PROCEDURES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

METHODES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre représente les méthodes et les procédures expérimentales comme mentionnées dans le schéma ci-dessous :

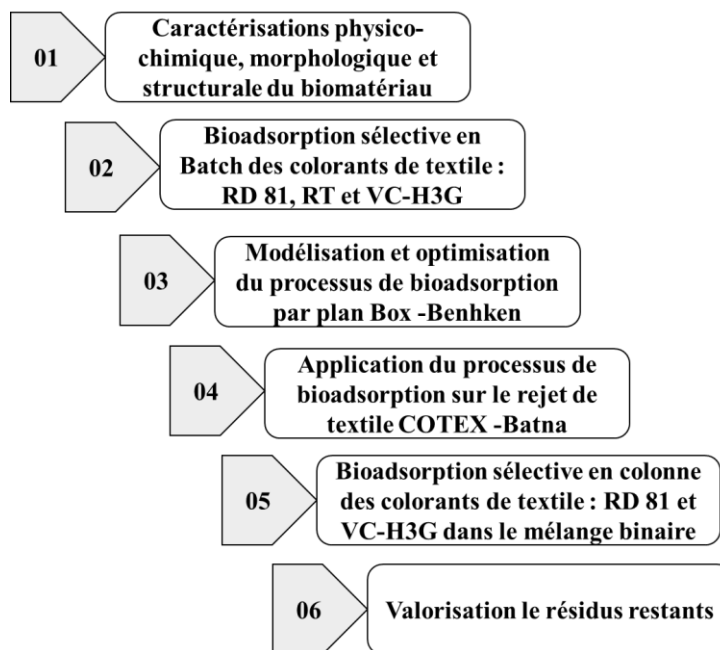


Figure 2.1: Schéma explicatif de l'enchaînement de réalisation des essais expérimentaux.

2.1 Sélection et préparation du bio-adsorbant

2.1.1 Sélection du bio-adsorbant

Les coquillages de coque (Figure 2.2, Figure 2.3), c'est un hydrophobe [129] mollusque bivalve marin et de petites palourdes d'eau salée comestibles [162]. Actuellement, la recherche sur les coquilles de coques, dont le composant principal est d'environ 98 à 99 % de carbonate de calcium (CaCO_3) [163], est en plein essor. Le CaCO_3 est l'un des matériaux les plus polyvalents découverts par l'homme. On distingue trois phases majeures : l'aragonite, la calcite et la vétérite. Les trois variantes, bien qu'elles soient chimiquement identiques, se distinguent par d'autres caractéristiques telles que l'uniformité, la blancheur, la pureté et l'épaisseur [164]. Elles peuvent servir de matériau adsorbant économique, ayant démontré une efficacité notable pour la suppression des substances organiques et inorganiques dans les eaux polluées [132].

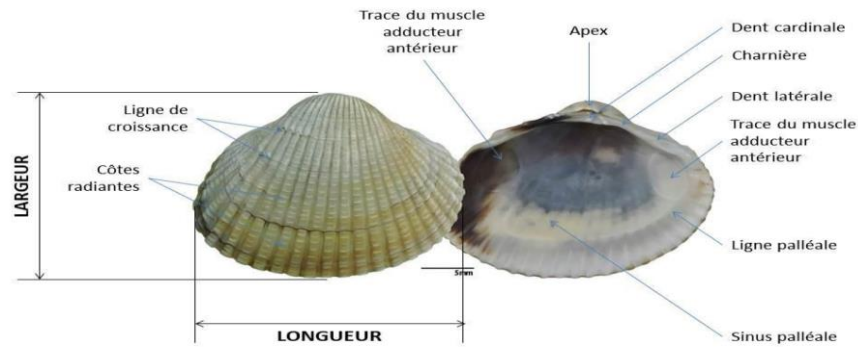


Figure 2.2: Schema de l’anatomie de la coquille de coque (Cerastoderma edule) [165].

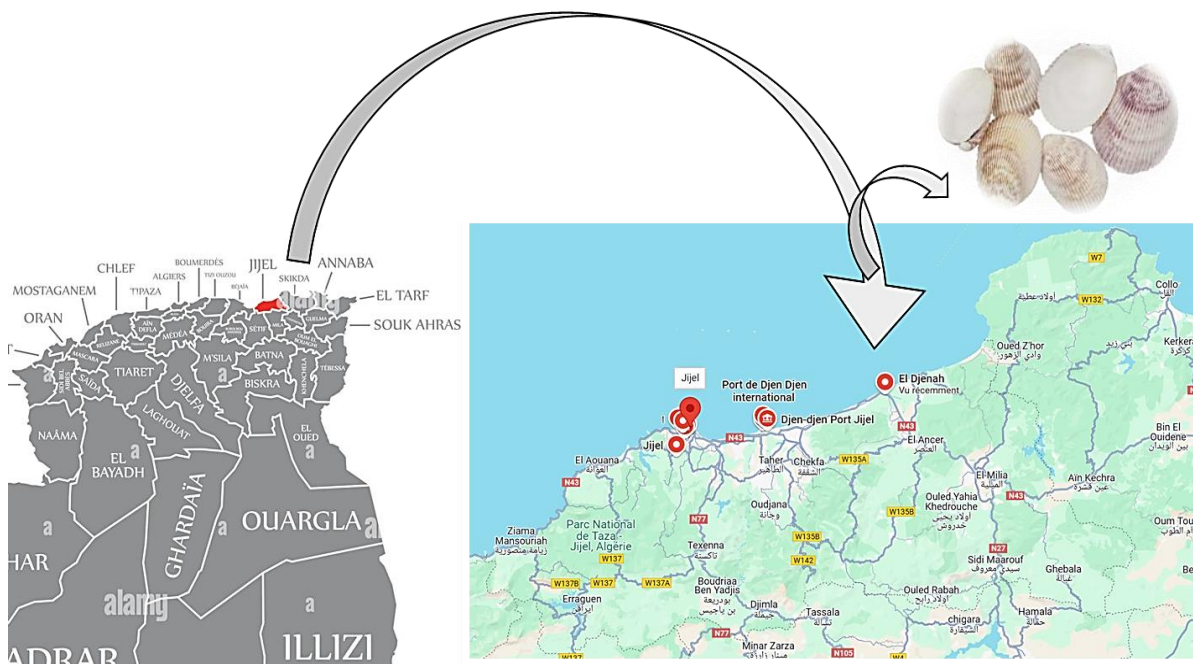


Figure 2.3: Bioadsorbant (coquille de coque) et zone de collection (djeneh-jijel, Algérie).

2.1.2 Préparation du bio-adsorbant

Les étapes de préparation de l’adsorbant à base de coquillage de coque sont :

- Nettoyer les coquilles de coque plusieurs fois pour éliminer les impuretés ;
- Sécher les coquilles de coque à l’air ambiant pendant 24 h ;
- Broyer les coquillages pour obtenir de fines particules ;
- Une étape de tamisage a été réalisée pour l’obtention des particules de diamètre ($d \leq 125 \mu\text{m}$) ;
- Finalement, stocker l’adsorbant dans le dessiccateur.

La figure ci-dessous (Figure 2.4) récapitule les étapes de préparation des coquilles de coque comme bioadsorbant :



Figure 2.4: Etapes de préparation du bio-adsorbant à partir de la coquille de coque.

2.2 Technique de caractérisations du bio-adsorbant

2.2.1 Caractérisation physico-chimique

➤ pH du point zéro charge (pH_{pzc})

La caractérisation du bio-absorbant par pH_{pzc} visait à trouver le degré et la charge d'ionisation à la surface du bio-absorbant, qui varient en fonction du pH de la solution. La méthode de pH_{pzc} impliquait [166]: l'homogénéisation d'une masse de bio-absorbants (0.15 g) avec un volume (50 mL) de solution NaCl (0.01 M) à différentes valeurs de pH (2–12). Après avoir ajusté les solutions avec du NaOH (0.1–1 N) et du HCl (0.1–1 N), une agitation pendant 48 heures a été effectuée. Finalement, une mesure du pH final des solutions (pH_f) à la température ambiante a été faite. La valeur de pH_{pzc} est obtenue en faisant l'intersection de $[(\text{pH}_f - \text{pH}_i)]$ et (pH_i) .

➤ Taux d'humidité

La teneur en humidité a été déterminée selon les étapes suivantes : Premièrement, il faut mesurer le poids du creuset vide ; deuxièmement, peser le creuset céramique qui est rempli de 1 g de l'adsorbant ; finalement, mesurer le poids du creuset contenant le bio-adsorbant après séchage à 100 °C pendant 24 h dans une étuve. On calcule le taux d'humidité en utilisant la relation suivante [167]:

$$H (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (2.1)$$

Avec : m_1 (g) la masse initiale du bio-adsorbant ; m_2 (g) la masse de creuset avec le bio-adsorbant avant séchage ; m_3 (g) la masse de creuset avec le bio-adsorbant après séchage.

➤ Taux de cendre

Après avoir suivi le protocole de mesure de l'humidité, nous avons mis le creuset contenant l'adsorbant dans un four, puis l'avons calciné à 550°C pendant une heure (1h).

Le taux de cendre est calculé par la relation suivante[167] :

$$C(\%) = \frac{M_2 - M_3}{M_1} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec : M_1 (g) la masse initiale de bio-adsorbant ; M_2 (g) la masse de creuset avec le bio-adsorbant avant calcination ; M_3 (g) la masse de creuset contenant le bio-adsorbant avant calcination ;

➤ Densité apparente

Cette caractéristique a été réalisée en ajoutant une masse bien déterminée du bio-adsorbant dans une éprouvette graduée. Ensuite, on note le volume correspond à la masse du bio-adsorbant ajoutée. On détermine la densité apparente par la relation suivante[168] :

$$\rho_{app} = \frac{m_{ads}}{V_{app}} \quad (2.3)$$

Avec : m_{ads} (g) la masse du bio-adsorbant ; V_{app} (cm³) volume du bio-adsorbant.

➤ Indice de gonflement

Cet indice est particulièrement applicable dans le processus d'adsorption dynamique. Il permet de déterminer si l'adsorbant peut être utilisé efficacement dans une colonne ou s'il risque de former des bouchons, entravant ainsi le bon déroulement du processus.

Pour mesurer l'indice de gonflement (IG), une éprouvette de 10 mL a été utilisée. Une masse déterminée de bio-adsorbant y est introduite, ce qui permet d'obtenir le volume initial V_I . Ensuite, un volume d'eau distillée a été ajouté jusqu'au trait de jauge. Le mélange a été agité deux à trois fois à l'aide d'une tige en acier inoxydable. Après 24 heures, une nouvelle lecture du volume final V_F occupé par le bio-adsorbant dans l'éprouvette a été effectuée [169] :

$$IG (\%) = \frac{(V_F - V_I)}{50 - H (\%)} \times 50 \quad (2.4)$$

Avec

V_I : le volume initiale de bio-adsorbant dans l'éprouvette (mL) ;

V_F : le volume de bio-adsorbant humide (mL).

2.2.2 Caractérisation morphologique et structurale

Différentes caractérisations (Figure 2.5) ont été appliquées sur le biomatériau issu des coquilles de coque, notamment :

- Une analyse thermogravimétrique (ATG) et une calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique METTLER TOLEDO, a été effectuée au laboratoire de Sciences Exactes (Université Constantine 1).
- Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été

effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge de marque JASCO 4600, dans une plage spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} , a été effectuée au laboratoire LIPE (Université Constantine 3).

- Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X BRUKER X/6/10, dans une plage angulaire de 20 à 80°. Aussi, l'analyse BET a été réalisée à l'aide d'un analyseur de sorption de gaz automatisé de marque QUANTACHROME. Les deux analyses ont été effectuées au laboratoire d'élaboration des matériaux et de fabrication (ENP Constantine).
- Des analyses MEB-EDX ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque THERMO FISHER. Ont été effectuées au plateau technique d'élaboration des matériaux et de fabrication (ENP Constantine).

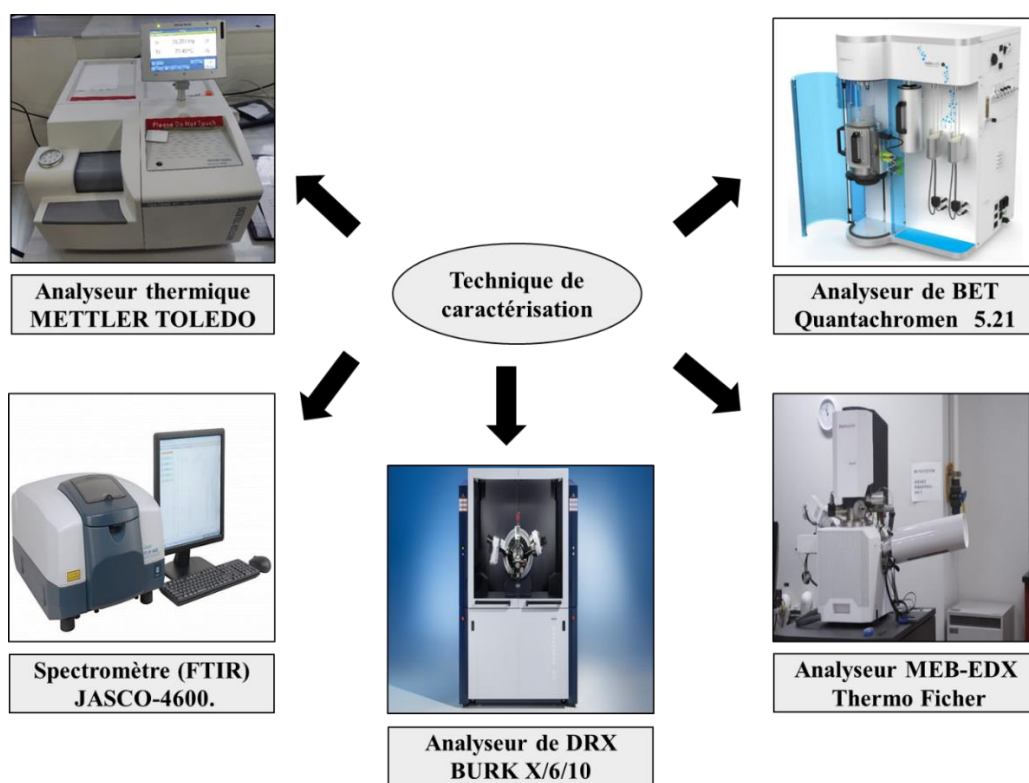


Figure 2.5: Appareillages d'analyse.

2.3 Procédures et protocoles expérimentaux

2.3.1 Méthode d'analyse des solutions colorées

a. Réactifs colorés

Dans cette recherche, un test de l'élimination des colorants textiles a été effectué. Les propriétés physico-chimiques des colorants sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1: Propriétés physicochimiques du RD 81, RT et VC-H3G.

Propriétés Physicochimique	Colorant		
	RD 81	RT	VC-H3G
Nom commercial	Rouge Direct 81	Rouge Terasil	Vert Cibacron H3G
Classification ionique	Ionique	Non ionique	ionique
Classification tinctoriale	Direct	Disperse	Reactive
Formule brute	$C_{29}H_{19}N_5 Na_2 O_8 S_2$	$C_{23}H_{21}Cl_2N_5O_5$	Derivé de RG 12 $C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S, {}_6Na$
Masse molaire (g/mol)	676	518.351	Indéfinie, dérivé de RG 12 (1837.7)
Couleur	Poudre Rouge	Poudre Rouge	Poudre Vert
Utilité	Textile	Textile	Textile
Industrie	commercial	Industrie de Batna	Industrie de Constantine
pH _{solution} de dissolution dans l'eau distillée	7.09	6.58	8.25
Longueur d'onde maximale (λ_{max}) nm	509.8 (pH 2-12)	521.4 (pH 2-12)	672.2 (pH 2-12)

b. Préparation des solutions colorées

Les solutions mères du Rouge Direct 81 (DR 81), Rouge Terasil (RT) et Vert Cibacron H3G (VC-H3G) ont été préparées par l'homogénéisation d'une masse égale à 1 g de chaque colorant dans un volume de 1000 mL, séparément. À la fin, des solutions de concentration de 1 g/L ont été obtenues. Les solutions préparées ont été ajustées à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1–1 N) ou de l'acide chlorhydrique HCl (0.1–1 N).

c. Principe de la spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique quantitative basée sur la mesure de l'absorption ou de la densité optique d'un constituant chimique dans une solution aqueuse.

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance coloré, une absorption d'énergie est observée, de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible.

Cette absorption monochromatique répond la loi de Beer Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$Abs = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l C \quad (2.5)$$

Avec : Abs : Absorbance ; I_0 , I (A) intensité du faisceau incidente et émergente ; ϵ (L/cm.g) coefficients d'extinction spécifique de soluté ; C (g/L) concentration de soluté

dans la phase liquide ; l (cm) épaisseur de cuve optique généralement on suppose égale $l=1\text{cm}$.

d. Détermination de la longueur d'onde maximale

La longueur d'onde pour une absorbance maximale a été déterminée par la réalisation d'un balayage spectral pour une concentration faible des colorants (10 mg/L) dans l'intervalle de 400–800 nm. La figure (4.5) donne des représentations graphiques du balayage spectral et des courbes d'étalonnage pour trois colorants (RD 81, RT et VC-H3G).

e. Courbe d'étalonnage

La mesure de l'absorbance des différentes concentrations filles, qui ont été préparées par une dilution successive de la solution mère (1 g/L), a été réalisée. La variation de l'absorbance en fonction des concentrations filles donne une droite linéaire qu'on appelle « la courbe d'étalonnage ». La figure (2.6) représente les courbes d'étalonnage des trois colorants : Rouge Direct (RD 81), Rouge Terasil (RT) et Vert Cibacron (VC-H3G).

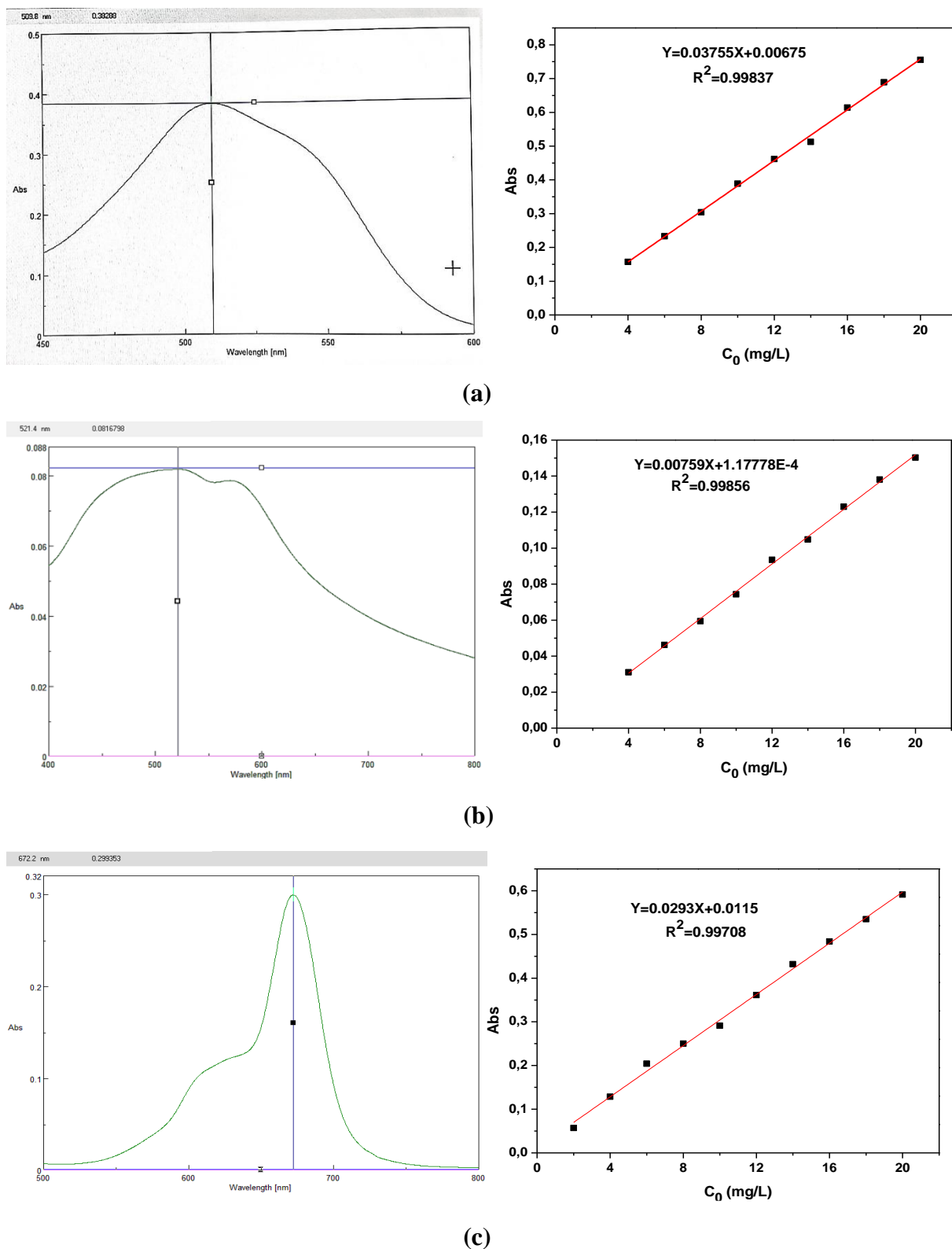


Figure 2.6: Balayage spectral et courbe d'étalonnage des colorants : (a) RD 81 ($\lambda_{RD} = 509.8 \text{ nm}$), (b) RT ($\lambda_{RT} = 521.4 \text{ nm}$), (c) VC-H3G ($\lambda_{VC-H3G} = 672.2 \text{ nm}$).

2.3.2 Protocoles expérimentaux

a. Processus de bio-adsorption des colorants en batch (discontinue)

Les colorants Rouge Direct 81 (RD 81), Rouge Terasil (RT) et Vert Cibacron H3G (VC-H3G) sont adsorbés sur un support solide (coquillage de coque) sous l'effet de certains paramètres, comme : l'effet du temps de contact (0–60 min), le rapport S/L (3–15 g/L), la concentration initiale des colorants (10–300 mg/L), la température (22–61 °C), le pH (2–12), la vitesse d'agitation (200–500 tpm). Le principe d'adsorption est basé sur l'homogénéisation de chaque solution du colorant, de concentration 10 mg/L, avec une masse de 1 g de l'adsorbant, sous une agitation de 300 tpm à la température ambiante (22 °C) à pH libre de chaque solution colorée, sans ajustement. Après la réalisation des expériences en batch, plusieurs prélèvements ont été effectués à l'aide d'une micropipette. Les échantillons prélevés ont été centrifugés par une centrifugeuse de type (ROTOFIX 32 A HETTICH ZENTRIFUGEN). Les échantillons centrifugés ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible de type (JASCO V-750). La quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination ont été calculés par les formules suivantes [170]:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2.6)$$

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Avec : q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) capacités d'adsorption ; C_0 et C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) la concentration de la solution colorée initiale et à l'instant « t » respectivement ; V (mL) volume de la solution traitée et m (g) la masse de bio-adsorbant ajoutée.

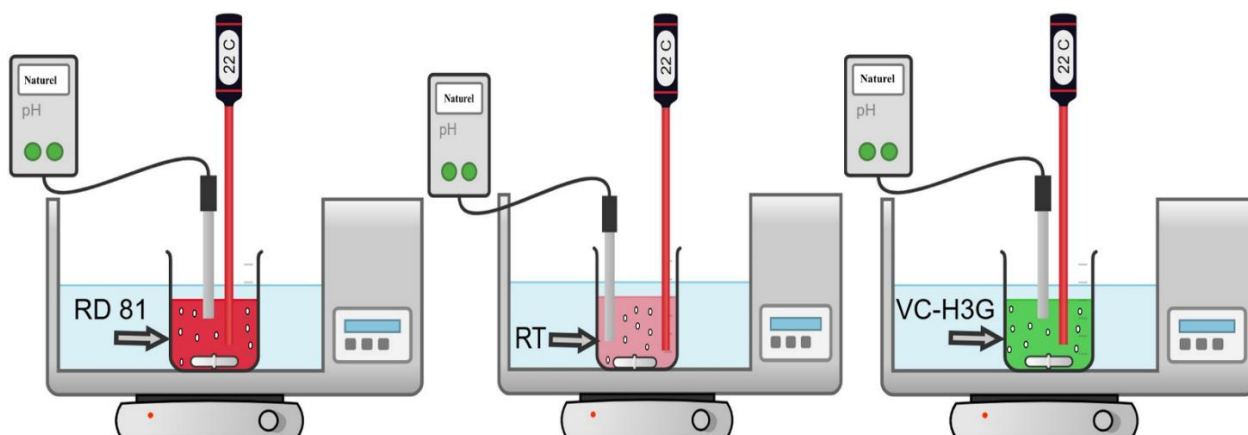
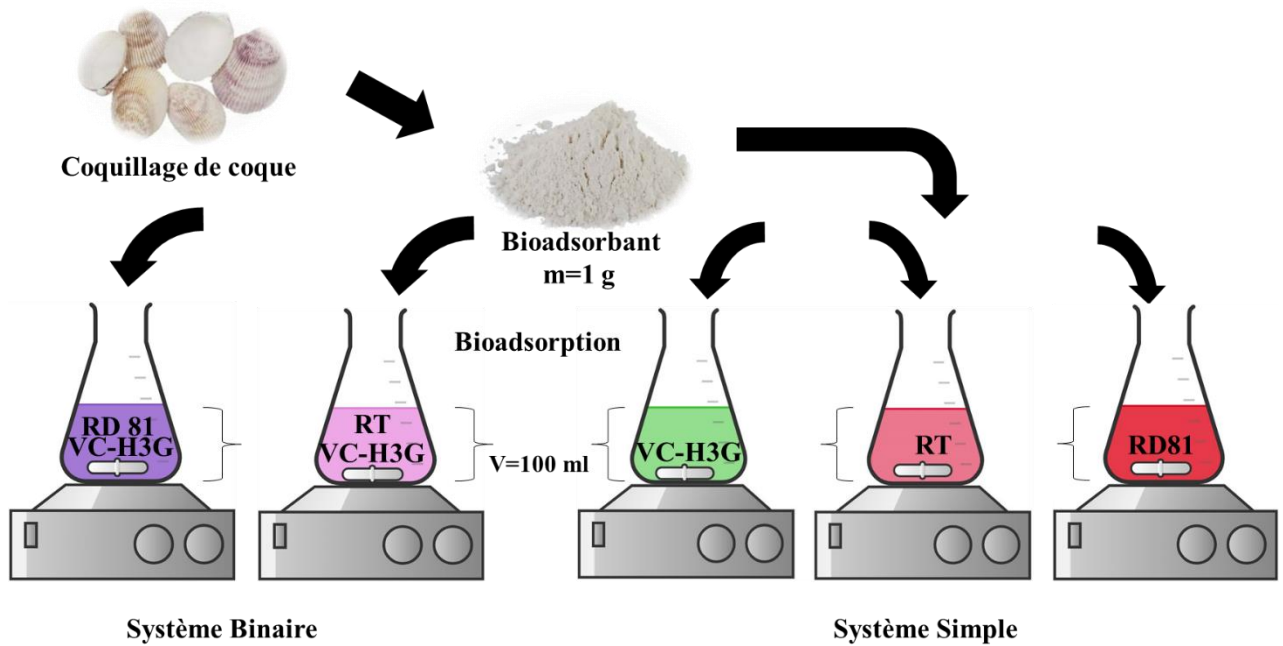


Figure 2.7: schéma de dispositif expérimental de la bio-adsorption en batch (discontinu).

b. Etude de la sélectivité des colorants en Batch

Cette partie est nécessaire dans cette étude basée sur l'homogénéisation de la solution colorée ($C_0=10$ mg/L) (système simple et binaire), avec une masse de bio-

adsorbant bien déterminée (1 g) à $pH_{solution} = 6.04$, sous une agitation modérée (300 tpm) et à la température du milieu ($T=22\text{ }^{\circ}C$). Comme illustré dans la figure ci-dessous (Figure 2.8) :



Système Binaire

Système Simple

Figure 2.8: Schéma et dispositif expérimental de l'étude de la sélectivité.

c. Modélisation et optimisation du processus de bio-adsorption par plan d'expérience

Dans cette partie, le logiciel des plans d'expérience (MINITAB version 16), a été utilisé avec l'application du plan Box-Behnken, afin de modéliser et optimiser le procédé d'adsorption. Les étapes de cette optimisation sont illustrées dans la figure ci-dessous (Figure 2.9):

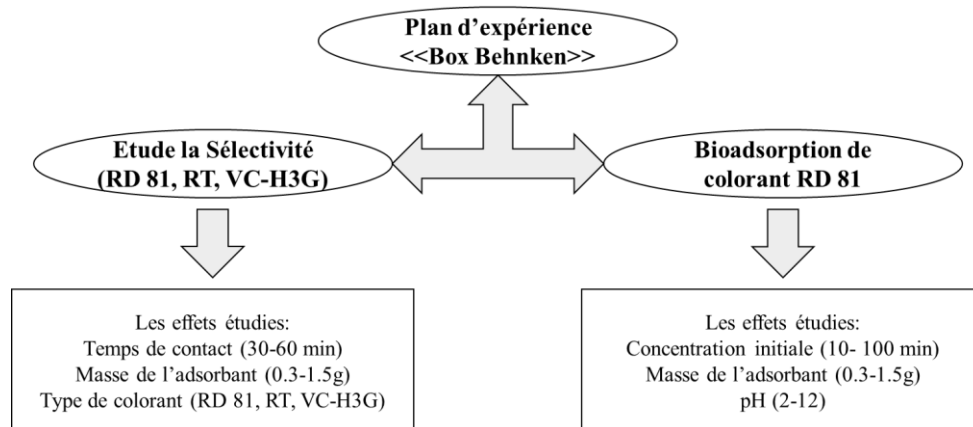


Figure 2.9: Enchaînement d'utilisation du plan d'expériences.

d. Application du procédé de bio-adsorption au traitement d'un effluent réel de textile

➤ Présentation de l'industrie textile COTEX en Algérie-Batna

L'industrie textile est une caractéristique distinctive de la wilaya de Batna, avec la création de la première entreprise en 1979, COTEX, dans la zone industrielle de Kashida. C'est la plus grande entreprise industrielle de Batna et elle produit tous les vêtements militaires à l'échelle nationale.

En ce qui concerne ce sujet, l'industrie du textile est l'une des industries qui consomment une grande quantité d'eau, tout en générant une grande pollution à travers les déchets industriels, qui sont toxiques et entraînent une dégradation de l'écosystème.

➤ Caractéristique de rejet réel

Le rejet de textile de cette industrie possède les caractéristiques suivantes :

Tableau 2.1 : Caractéristiques de rejet réel COTEX Batna.

paramètres mesurés	Unité	Valeurs obtenues
Température	°C	30
pH	/	12,251
Conductivité	mS/cm	18,88
Turbidité	NTU	50
Salinité	mg/l	9,3
TDS	g/l	9,24
MES	mg/l	130
orthophosphates	mg/l	0.0019
Azote kjeldahl	mg/l	22,4
Nitrate	mg/l	15,71
Nitrite	mg/l	0,038
DBO ₅	mg de O ₂ /L	500
DCO	mg de O ₂ /L	1210
COT	ppm	620

➤ Application du processus de bio-adsorption

Le principe de cette partie, c'est l'application du processus de bio-adsorption sur le rejet réel de textile (COTEX-Batna), en s'abstenant de la variation de l'effet de dose (0.3, 0.5, 0.7, 1, 2,3 g) sur un volume de rejet (V = 50 ml). Les échantillons de ces expériences

ont été analysés par turbidimètre de marque HANA instrument.

e. Processus de bio-adsorption des colorants en colonne à lit fixe

L'adsorption sur colonne a été appliquée sur un mélange binaire de deux colorants (RD 81 et VC-H3G) sous l'effet de certains paramètres tels que la hauteur du lit (3-5-7 cm), le débit d'alimentation (5-7-10 mL/min) et la concentration du mélange binaire (20-60-120 mg/L).

Le principe de l'adsorption dynamique est basé sur l'écoulement d'une solution colorée par un mélange binaire, du pH naturel ($C_0=20$ mg/L), cet écoulement a été effectué à co-courant à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 7 mL/min, dans une colonne, puis à travers le lit fixe de coquillage de coque (5 cm) à température de 22 °C. Dans cette étape, les colorants sont fixés au cours de la diffusion dans le lit. Après l'application du processus, plusieurs prélèvements ont été réalisés à différents temps. Les échantillons prélevés sont analysés par spectrophotomètre UV-visible de type (HELIOS A-UNICAM SPECTRONIC).

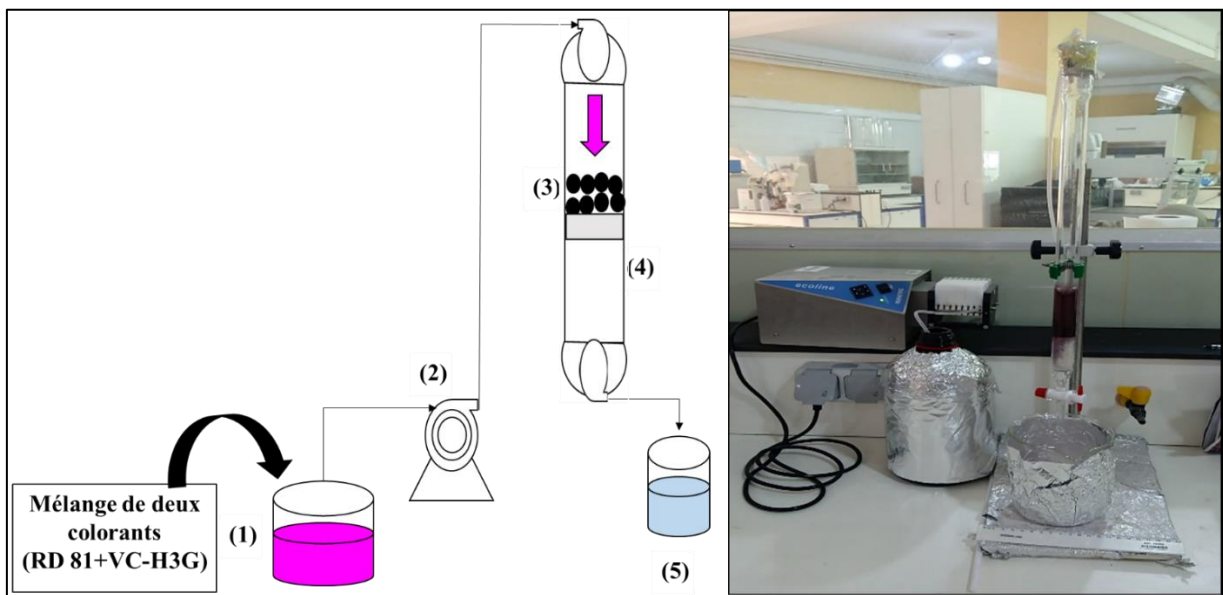


Figure 2.10: Schéma de dispositif expérimental de la bio-adsorption sur colonne (continu) : (1) bassin d'alimentation, (2) pompe péristaltique, (3) lit fixe, (4) la colonne et (5) bassin de récupération.

f. Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie

➤ Présentation de l'industrie

L'industrie GICA Hamma Bouziane est une industrie affiliée au groupe industriel des ciments d'Algérie (GICA), qui est spécialiste dans le domaine des matériaux de construction, dans la zone industrielle de Hamma Bouziane. C'est la plus grande entreprise

industrielle de Constantine, et elle produit tous les types de ciments à l'échelle nationale.

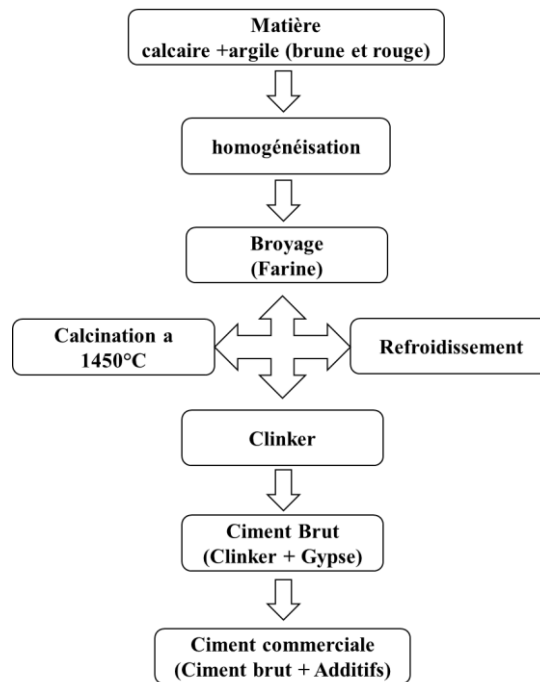


Figure 2.11 : Etapes de production de Ciments.

➤ Démarche de production du clinker

Dans cette section, nous avons examiné l'utilisation de résidus issus de l'adsorption dynamique comme composant clé dans la fabrication du clinker grâce aux étapes suivantes :

- Séchage des résidus issus de procédés d'adsorption dynamique.
- Mélanger les résidus issus avec de l'argile rouge et brune en proportions précisément définies.
- Broyer le mélange obtenu.
- Tamiser le mélange pour obtenir des fines particules.
- On calcine la farine à 1450 °C pendant une demi-heure, puis on la laisse refroidir.
- Le clinker qui a été produit est tamisé et broyé afin de parvenir à un clinker composé de particules fines (structure finale).



**CHAPITRE III
CARACTERISATIONS DU
BIOADSORBANT**

CHAPITRE III CARACTERISATIONS DU BIOADSORBANT

Introduction

Le but principal de ce chapitre, est l'identification des propriétés physico-chimiques et morphologiques du bio-adsorbant (la coquille de coque), qui sont illustrées dans la figure ci-dessous :

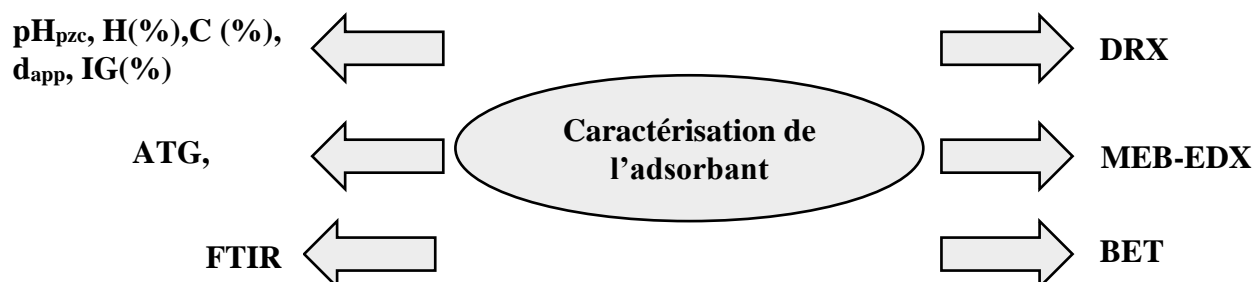


Figure 3.1: Propriétés physico-chimiques et morphologiques étudiées.

3.1 Caractérisations de bio-adsorbant

3.1.1 Caractérisations physico-chimiques du bio-adsorbant

Dans cette partie, les résultats des caractéristiques physico-chimiques du bio-adsorbant ont été déterminés et discutés. Ces caractéristiques sont : le pH_{pzc} , la conductivité, le taux d'humidité (H), le taux de cendre (C), la densité apparente (d_{app}), la porosité et l'indice de gonflement (IG). Les résultats sont présentés dans le tableau (3.1):

Tableau 3.1: Caractérisations physique et chimique de Coquilles de coque.

Caractéristique	Valeur
pH_{pzc}	8.01
H (%)	4.33
C (%)	4
d_{app} (g/cm^3)	1.44
IG (%)	1.64

D'après le tableau (3.1), on constate les points suivants :

- Le pH_{pzc} du matériau est alcalin, ce qui peut être expliqué par la présence de carbonate (CO_3^{2-}). De plus, la valeur de pH_{pzc} donne les informations suivantes :
 - $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: la surface de bio-adsorbant (CC) est chargée positivement ;
 - $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: la surface de bio-adsorbant (CC) est chargée négativement ;
- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$: la surface de bio-adsorbant (CC) non chargée (neutre)

- Le faible taux d'humidité suggère que le biomatériau (CC) adhère à l'hypothèse selon laquelle les matériaux minéraux ont un pourcentage d'humidité relativement bas.
- Le faible pourcentage de cendre indique que le coquillage de coque (CC) possède un faible pourcentage de matière organique, donc la matière inorganique (minéral) est majoritaire dans la composition de biomatériau ;
- L'indice de gonflement IC (%) est faible ; cette faiblesse peut être expliquée par la richesse des coquillages de coque en composés minéraux par rapport aux composés organiques qui sont responsables du gonflement. Ce résultat peut favoriser l'application du biomatériau dans le processus d'adsorption dynamique (en continu), c'est-à-dire une faible probabilité de blocage de la colonne d'adsorption (colmatage du lit) par le phénomène de gonflement de biomatériau (coquillage de coque).

3.1.2 Caractérisations morphologiques et texturales

a. Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'objectif principal de l'analyse thermométrique est de suivre le comportement de l'adsorbant à différentes températures, car l'analyse permet d'extraire la température particulière qui caractérise chaque matériau. La figure (3.2) représente l'analyse thermogravimétrique de la coquille de coque :

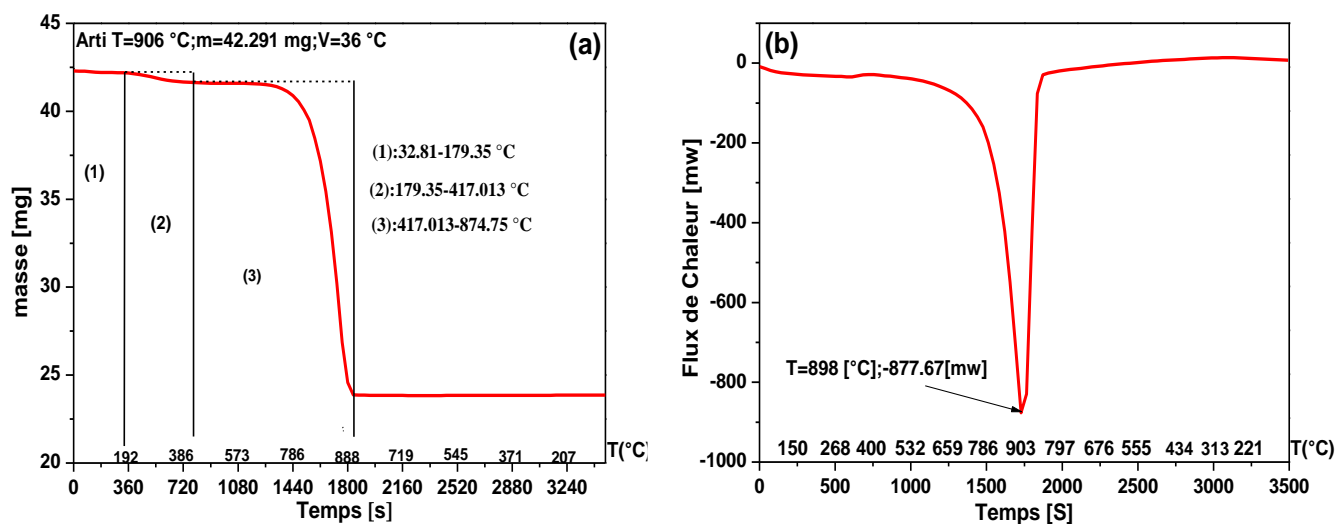


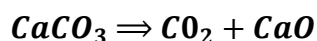
Figure 3.2: Thermo-grammes (a) ATG/ (b) DSC de la coquille de coque.

Le tableau ci-dessous (Tableau 3.2) représente les différentes pertes de masse de la coquille de coque :

Tableau 3.2: Perte de masse de la coquille de coque.

N° inflexion	Intervalle de température (°C)	Perte de masse (%)
1 ^{ère} inflexion	32.81-179.35	0.25
2 ^{ème} inflexion	179.35-417.013	1.55
3 ^{ème} inflexion	417.013- 874.75	43.51

Le tableau (3.2) montre une diminution limitée du taux de perte de masse dans la première inflexion, due à l'évaporation de l'humidité présente dans la poudre de coquille de coque [133]. La deuxième inflexion représente la partie dans laquelle est faite la déshydratation de l'eau présente dans la poudre de coquille de coque avec la transformation de l'aragonite (phase instable) vers la calcite [163]. La troisième inflexion représente l'étape au cours de laquelle le pourcentage de perte de masse est maximum, pendant laquelle la décomposition de carbonate de calcium (CaCO_3) et la formation de l'oxyde de calcium (CaO) et du dioxyde de carbone (CO_2) se font selon la réaction suivante [171] :



Il été également observé une étape ($T > 874.75^\circ\text{C}$) dans laquelle le pourcentage de perte de masse était constant, au cours de laquelle tout l'oxyde de calcium était formé, et le degré de pureté était estimé à 43.51%.

Le thermo-gramme DSC illustré à la figure (3.2b) montre que le coquille de coque contient un seul composant en raison de la présence d'un seul pic endothermique (898°C , - 877.67 mW) à une transition de phase spécifique de fusion [172].

b. Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier Permet de connaître les différents groupements fonctionnels sur les surfaces de biomatériaux. La figure (3. 3) représente le FTIR de coquillage de coque à l'état brut :

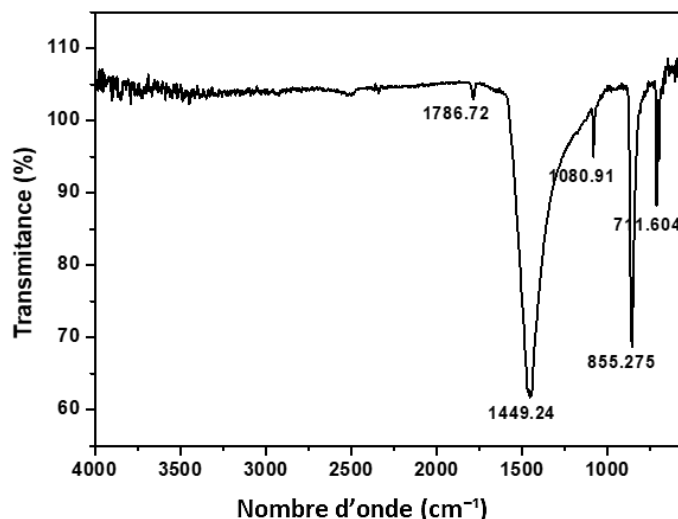


Figure 3.3: FTIR de la coquille de coque poudre.

La figure (3.3) présente les données spectrales suivantes : 711.604 ; 855.275 ; 1080.91 ; 1449.24 ; 1786.72 cm^{-1} , où elles représentent les ions (CO_3^{2-}) existents dans le carbonate de calcium qui peuvent être détectés et expliqués par quatre modes de vibration [173] :

- Mode d'étirement symétrique (ν_1)
- Mode de flexion hors plan (ν_2)
- Mode d'étirement asymétrique planaire doublement dégénéré (ν_3)
- Mode de flexion planaire doublement dégénère (ν_4)

Les principales bandes d'absorption de coquille de coque avec leurs liaisons probables sont classées dans le tableau (3.3) :

Tableau 3.3: Bande d'absorption IR de coquille de coque.

Nombre d'onde (cm-1)	Liaison probable	Ref
711.604	Vibration de groupement alkylique	[174]
	Mode de déformation de carbonate, flexion planaire doublement dégénéré O-C-O.	
855.275	Flexion hors plan de CO_3^{2-}	[164,171,173]
1080.91	Mode d'étirement Symétrique de CO_3^{2-}	
1449.24	Mode d'étirement asymétrique de carbonate CO_3^{2-}	
1786.72	Combinaison entre le mode d'étirement symétrique et flexion planaire doublement dégénéré	[173]
	Vibration de groupement carboxylique	[174]

La comparaison du nombre d'ondes (cm^{-1}) de coquille de coque (CC) avant et après adsorption (CC- RD 81, CC-RT, CC-VC) est illustrée dans la figure (3.4) et les résultats sont présentés dans le tableau (3.4) :

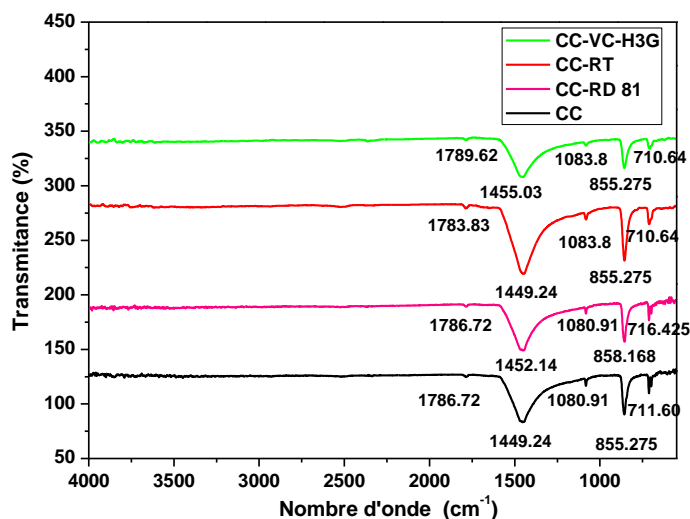


Figure 3.4: FTIR de la coquille de coque après adsorption (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

Tableau 3.4: Comparaison du nombre d'ondes (cm^{-1}) de la coquille de coque avant (CC) et après adsorption (CC- RD 81, CC-RT, CC-VC).

Système			
Avant adsorption		Après adsorption	
CC (brut)	CC-RD 81	CC-RT	CC-VC H3G
711.604	716.425	710.64	710.64
855.275	858.168	855.275	855.275
1080.91	1080.91	1083.8	1083.8
1449.24	1452.14	1449.24	1455.03
1786.72	1786.72	1783.83	1789.62

D'après le tableau (3.4), il a été observé que les valeurs des nombres d'onde étaient proches, car certaines de ces dernières étaient décalées dans le processus d'adsorption sans qu'aucun apparition ni disparition d'autres pics ait eu lieu, ce qui indique que le bio-adsorbant a gardé ses propriétés physico-chimiques au cours du procédé de l'adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G.

c. Analyse de Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation de la diffraction des rayons X vise à fournir des informations sur les phases existantes dans les biomatériaux et la structure cristalline. La figure (3.5) représente le diffractogramme de coquille de coque avant et après adsorption des colorants.

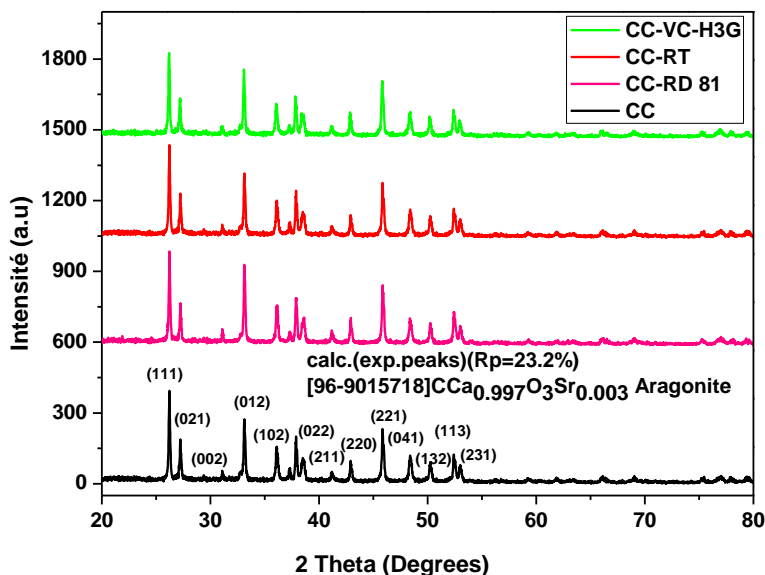


Figure 3.5: Diffractogramme de la coquille de coque (CC) avant et après adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G.

La figure (3.5) montre que les coquilles de coque possède plusieurs pics de plan cristallin (hkl) suivants : (111), (021), (002), (012), (102), (112), (022), (211), (220), (221), (041), (132), (113) et (231), ce qui correspond aux 2θ suivants : 26.23, 27.16, 31.12, 33.10, 36.12, 37.89, 38.61, 41.11, 45.80, 48.39, 50.27, 52.25 et 52.97. Il a également été constaté que le pic (111 ; 26,23) est le plus grand, ce qui indique que le coquillage de coque contient du carbonate de calcium représenté par l'aragonite. Ceci est cohérent avec le code de référence du dossier [96-901-5718], qui montre que les coquilles de coque contient un seul composant, qui est l'aragonite de structure cristalline orthorhombique ($a=4.95410 \text{ \AA}$, $b=7.94940 \text{ \AA}$, $c=5.71860 \text{ \AA}$).

Il a été aussi noté que les coquilles de coque conservait ses propriétés physico-chimiques après l'adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G à cause du manque de changement dans les graphiques de DRX après adsorption de colorants RD 81, RT et VC-H3G

d. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par MEB a été appliquée pour fournir des informations sur la morphologie et la topographie de coquille de coque et de détecter s'il y avait un changement après son utilisation comme bio-adsorbant de colorants. Les images de la

morphologie de coquillage de coque avec leur agrandissement sont illustrées dans les figures (3.6), (3.7), (3.8), et (3.9).

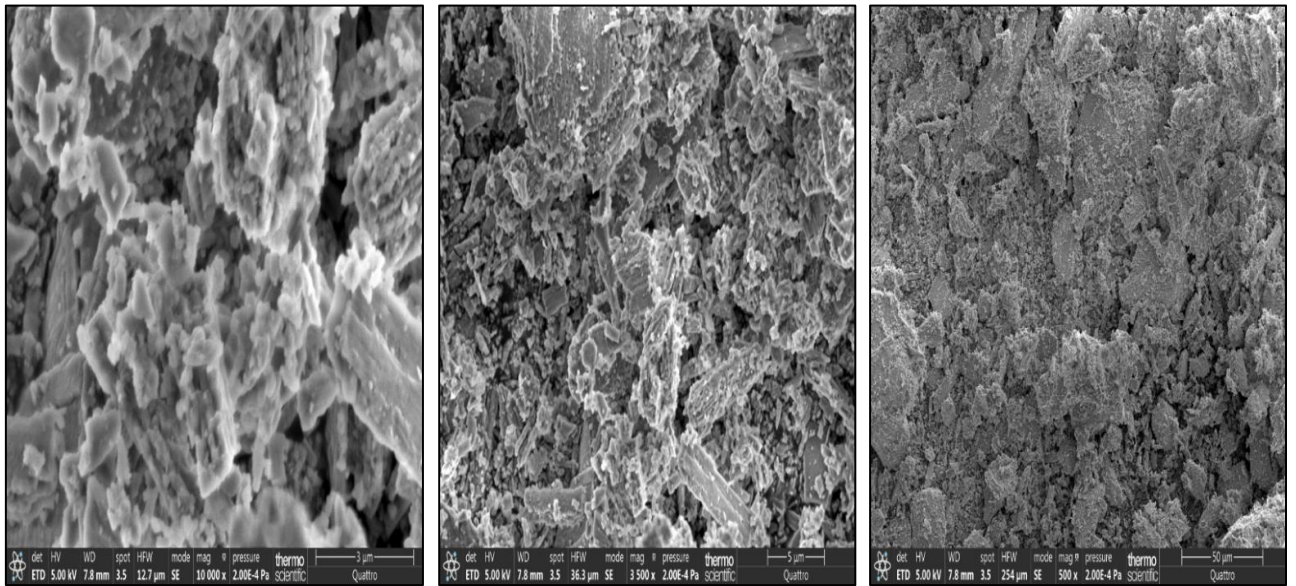


Figure 3.6: Micrographie de la coquille de coque (CC).

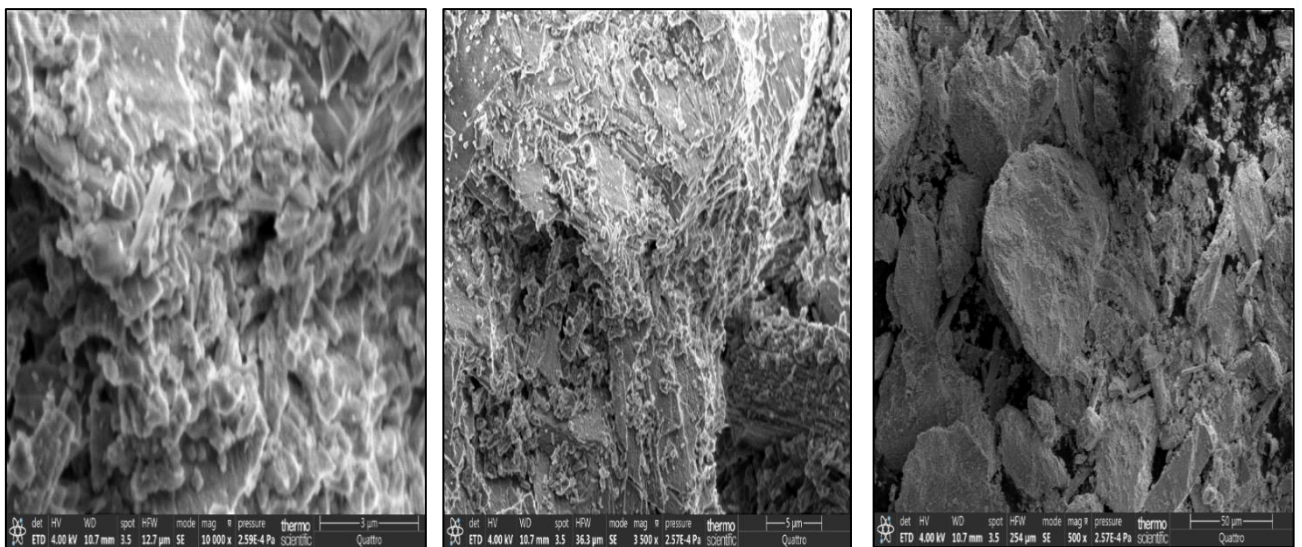


Figure 3.7: Micrographie de la coquille de coque après adsorption de colorant RD 81.

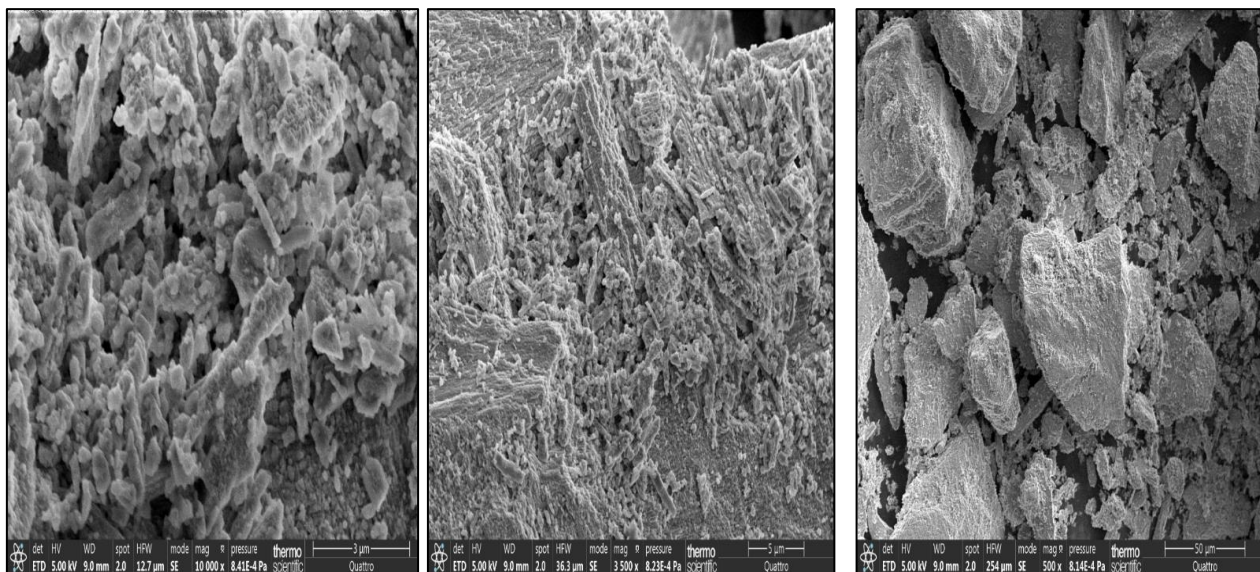


Figure 3.8: Micrographie de la coquille de noix après adsorption de colorant RT.

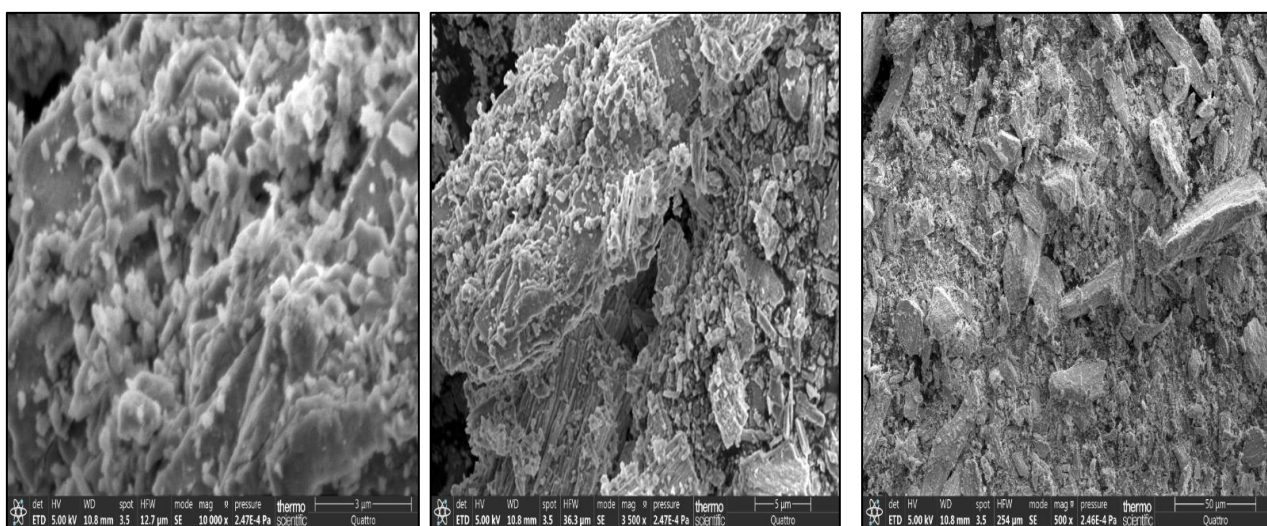


Figure 3.9: Micrographie de la coquille de noix après adsorption de colorant VC-H3G.

Les images de la figure (3.6) indiquent que la coquille de noix possède une structure irrégulière de forme d'aiguille, donc des cristaux orthorhombiques en forme de bâtonnets.

Les images de la figure (3.7), (3.8) et (3.9) montrent que les molécules de colorants textiles RD 81, RT et VC sont adsorbées et retiennent sur la surface de bio-adsorbant (CC).

e. Analyse de Rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

EDX est applicable pour identifier les compositions chimiques présentes dans les biomatériaux. La figure (3.10) représente la composition chimique de coquillage de noix avant et après adsorption des colorants.

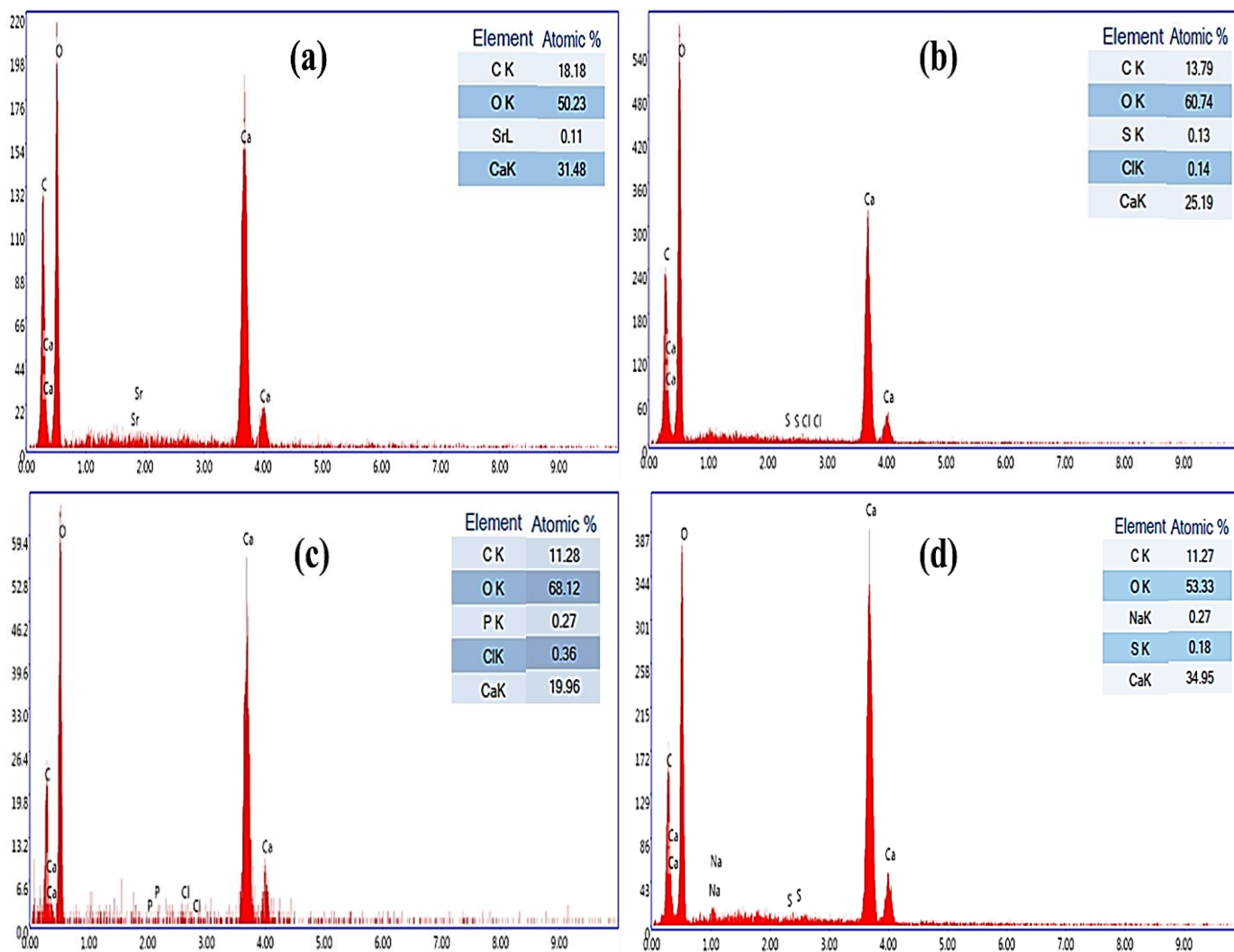


Figure 3.10: EDX de la coquille de de coque (a) avant et après adsorption (b) RD 81, (c) RT et (d) VC-H3G.

La figure (3.10a) étaye les conclusions des analyses FTIR et DRX sur le fait que les coquilles de coque ne comportent qu'une seule phase : le carbonate de calcium de nature aragonite, qui contient les atomes suivants : carbone (18,18 %), oxygène (50.23%), calcium (31.48%) et trace de strontium (0.11%).

Les figures (3.10b), (3.10c) et (3.10d) illustrent l'EDX du la coquille de coque après avoir été adsorbés par les colorants RD 81, RT et VC-H3G. Dans l'analyse EDX, l'adsorption des colorants se produit en introduisant de nouveaux atomes qui sont déjà présents dans les formules chimiques des colorants. Comme le soufre (0.13%) et le chlore (0.14%), qui expriment le processus d'adsorption du colorant RD 81, l'apparition des atomes de phosphore (0.27%) et le chlore (0.36%) indique que le processus de fixation du colorant RT est confirmé, et le processus d'adsorption du colorant VC-H3G est également démontré par l'apparition de l'atome de soufre (0.18%) et de sodium (0.27%).

f. Analyse par BET (Brunauer – Emmet – Teller)

Ce modèle permet de connaître les propriétés des matériaux poreux et de représenter le processus d'adsorption multicouche. Il repose sur l'hypothèse que l'énergie d'interaction entre le solide et la molécule de la première couche est supérieure à la chaleur d'évaporation. La chaleur d'adsorption pour la deuxième couche et les couches suivantes est identique et égale à la chaleur de liquéfaction. Les hypothèses restantes sont les mêmes que celles du modèle de Langmuir [92]. La forme générale de l'équation de BET est la suivantes :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1-\frac{P}{P_0}\right)\left(1+(C-1)\frac{P}{P_0}\right)} \quad (3.1)$$

Avec : V (m^3), quantité de gaz adsorbé ; V_m (m^3), volume de gaz nécessaire pour former un sel couche. C : Constant d'adsorption dépend de l'exponentielle de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et la chaleur de liquéfaction ; P/P_0 : Rapport de pression relative.

La forme linéaire de BET est applicable pour des pressions relatives (P/P_0) entre 0.05 et 1, et elle est présentée par la forme suivante [89] :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2)$$

V_m et C sont calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $P/V(1-P) = f(P/P_0)$. La surface spécifique des biomatériaux solides peut être calculée par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{n_m N_A \sigma_m}{m} = \frac{V_m N_A \sigma_m}{V_{mol} m} \quad (3.3)$$

Avec : σ_m (16.2 \AA^2) section transversale moléculaire occupée par la molécule de l'azote ; m (g) masse de biomatériau ; V_{mol} (22.414 L/mol) volume molaire de gaz de l'azote dans les conditions normales ; N_A ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) nombre d'Avogadro.

La figure ci-dessous (Figure 3.11) représente l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K du solide (coquillage de coque) :

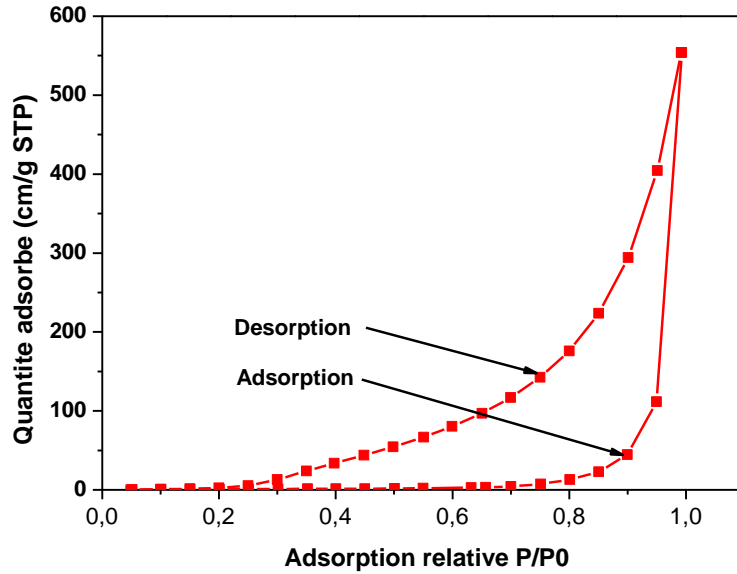


Figure 3.11: Isotherme adsorption –désorption de N₂ pour CC.

D’après la figure (3.11), l’allure de l’isotherme d’adsorption –désorption de nitrogène sur la coquille de coque possède une boucle de type 3 est présente l’isotherme de type II selon la classification de l’UPAC. Ce type de boucle se forme, s’il existe des agrégats non rigides de particules en forme de plaques[89]. La figure ci-dessous (Figure 3.12) représente la forme linéaire de BET d’adsorption N₂ pour le coquillage de coque :

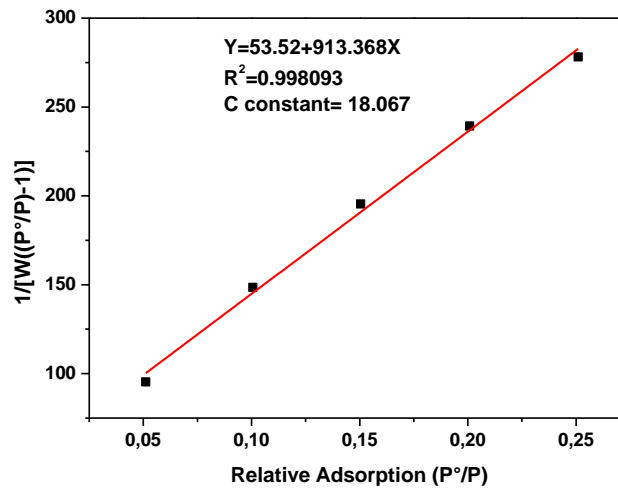


Figure 3.12: Forme linéaire de BET d’adsorption N₂ pour coquille de coque (CC).

La comparaison entre la surface obtenue par l’analyse de BET pour le matériau de la coquille de coque avec d’autres adsorbants est mentionnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.5: Comparaison entre la surface obtenue par l'analyse de BET de coquille de coque et d'autres adsorbants bruts.

matériau	S _{BET} (m ² /g)	référence
Coquille de coque	3.602	Cette étude
Coquille d'œufs brute (COB)	0.3387	
Epluchure de pomme de terre brute (EPTB)	0.0046	[175]
Mélange de COB et EPTB (50%)	0.5882	
Enveloppe de blé	0.67	
Enveloppe de riz	0.83	[175,176]
Noyau d'olive	0.187	[177]

D'après le tableau (3.5), on remarque que la coquille de coque possède une surface spécifique (S_{BET}=3.602 m²/g) supérieure à celle des adsorbants naturels illustrés dans le tableau ci-dessus. Aussi, cette valeur de surface spécifique indique que la coquille est plus favorable à l'adsorption et à l'élimination des polluants organiques par rapport aux autres adsorbants mentionnés dans la littérature.

Conclusion

Les résultats de caractérisations montrent que :

- Les caractérisations physico-chimiques montrent que la coquille est capable d'être utilisée comme bio-adsorbant dans le processus de bio-adsorption en batch et en continu.
- Les caractérisations morphologiques et structurales avant l'application du processus de bio-adsorption indiquent que la coquille de coque possède la composition de carbonate de calcium (aragonite).
- Les caractérisations morphologiques et structurales de la coquille de coque après l'application du processus de bio-adsorption des colorants de textile (RD 81, RT et VC-H3G) montrent que le bio-adsorbant garde ses propriétés physico-chimiques au cours du temps dans le processus de bio-adsorption.



CHAPITRE IV
RESULTATS ET DESCUSION

CHAPITRE IV RESULTATS ET DESCUSION

4.1 Bio-adsorption sélective en batch des colorants de textile

Cette partie consiste à regrouper les résultats de l'application des essais expérimentaux pour l'élimination des colorants (RD 81, RT et VC-H3G) sur un nouveau matériau « coquille de coque » (CC). Elle contient les sections suivantes :

- Étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques qui influencent la bio-adsorption, tels que : temps de contact, doses de bio-adsorbant, concentration initiale des colorants, température, pH et vitesse d'agitation ;
- Étude cinétique de la bio-adsorption des colorants Rd 81, RT et VC-H3G ;
- Étude des isothermes d'adsorption des colorants étudiés ;
- Étude thermodynamique de l'adsorption des colorants sur les coquilles de coque (CC).

4.1.1 Etude paramétrique de la bio-adsorption sélective en batch

Plusieurs facteurs physico-chimiques ont un impact sur le processus d'adsorption. Les facteurs du tableau ci-dessous ont été pris en compte dans cette étude :

Tableau 4.1 : Paramètres et domaine d'étude.

Paramètre	Domaine d'étude
Temps de contact	0-60 min
Dose de bio-adsorbant	3-15 g/L
Concentration initiale	10-300 mg/L
Température	22-61°C
pH	2-12
Vitesse d'agitation	200-500 tpm

a. Effet du temps de contact

Le temps de contact joue un rôle clé, car il donne un aperçu sur le processus d'adsorption en fonction du temps de départ jusqu'au temps de saturation. C'est pour cette raison que nous avons analysé cet effet dans la plage de 0 à 60 minutes.

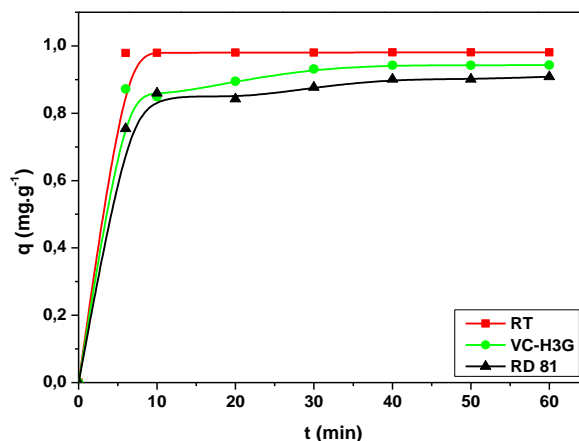


Figure 4.1: Effet du temps de contact sur la capacité de rétention des colorants : RD 81, RT et VC-H3G ; Conditions : $V=300$ tpm, $r=10$ g.L⁻¹, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=\text{pH}$ naturel.

La figure (4.1) illustre que la capacité d'adsorption des colorants de textile RD 81, RT et VC-H3G varie en fonction du temps (minutes). Les courbes de la capacité d'adsorption se divisent en deux parties : la première partie indique une vitesse d'adsorption plus rapide dans l'intervalle [0-6 minutes]. Il est possible d'expliquer cette rapidité par la disponibilité d'un nombre significatif de sites actifs sur la surface solide de l'adsorbant (CC)[178]. La deuxième étape montre une cinétique plus lente, au-delà de 6 minutes, et la formation du palier de stabilisation de la capacité d'adsorption, ce qui peut être expliqué par la saturation des sites actifs [178].

De plus, la figure montre que le colorant RT a une capacité d'adsorption plus élevée que les colorants RD 81 et VC-H3G dans les conditions normales. Il est évident que le colorant RT a une sélectivité supérieure à celle des colorants RD 81 et VC-H3G sur le matériau étudié (CC).

b. Effet du rapport solide liquide

La dose du bio-adsorbant joue un rôle crucial dans la compréhension du phénomène de transfert de polluants dans la phase aqueuse jusqu'à sa fixation sur l'adsorbant. Les expérimentations ont été effectuées pour une concentration initiale des colorants de 10 mg/L. La dose d'adsorbant a été ajustée de 3 à 15 g/L.

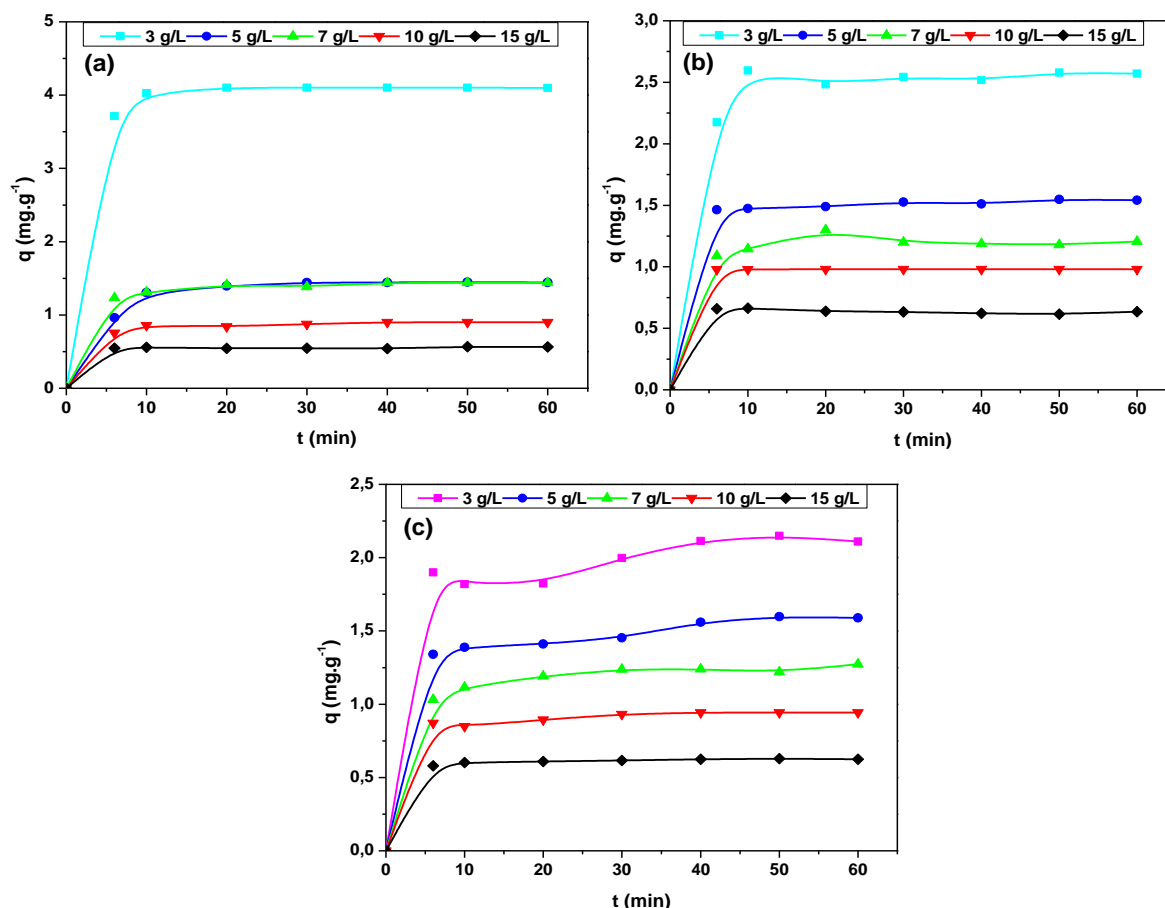


Figure 4.2 : Effet du rapport S/L sur la capacité de rétention du (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G; Conditions : V=300 tpm, T=22°C, pH_{RD 81, RT, VC-H3G}=pH_{naturel}.

D'après la figure (4.2) , il peut observer que lorsque le rapport S/L augmente, la capacité d'adsorption des trois colorants : RD 81, RT et VC-H3G diminue. Cette diminution est causée sous l'effet de l'agrégation de l'adsorbant, ce qui provoque une diminution du nombre de sites actifs[179].

Tableau 4.2 : Représente la capacité d'adsorption à l'équilibre pour différents rapport étudiés.

S/L (g/L)	Capacité d'adsorption (mg/g)				
	3	5	7	10	15
RD 81	4.1	1.443	1.441	0.901	0.563
RT	2.570	1.541	1.206	0.981	0.633
VC-H3G	2.109	1.597	1.272	0.942	0.624

La figure ci-dessous représente la variation du pourcentage d'élimination des colorants pour différents rapports S/L étudiés :

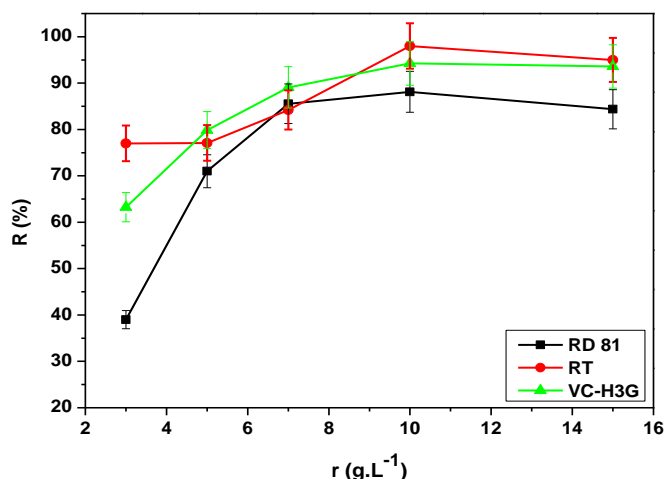


Figure 4.3: Effet du rapport S/L sur le pourcentage d'élimination du RD 81(a), RT (b) et CG-H3G (c) ; Conditions : $V=300$ tpm, $C_0=10$ mg.L⁻¹, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$.

À partir de la figure (4.3), on remarque que l'augmentation du rapport solide de 3 à 10 g/L provoque une augmentation du pourcentage d'élimination des colorants RD 81 (39-88.12%), RT (79-98%) et VC-H3G (63.12-93.66%) jusqu'à atteindre la valeur optimale pour un rapport de 10 g/L. cet effet peut être expliqué par l'existence d'un grand nombre de sites actifs sur la surface du coquillage de coque[180]. Après avoir atteint un rapport de 10 g/L, le pourcentage d'élimination des colorants RT (98-94.85%) et RD 81 (88.12-84.36) diminue, mais le rendement du colorant VC-H3G (93.66-93.64) reste stable. La réduction ou la stabilisation du pourcentage d'élimination est attribué à la saturation des sites actifs de la surface de la coquille [181].

c. Effet de la concentration initiale

La capacité d'adsorption et le taux de décoloration sont fortement influencés par la concentration initiale des polluants. Dans le cadre de cette étude, l'effet de concentration dans une plage comprise entre 10 et 300 mg/L, à une vitesse d'agitation de 300 tpm et à la température ambiante, a été évalué.

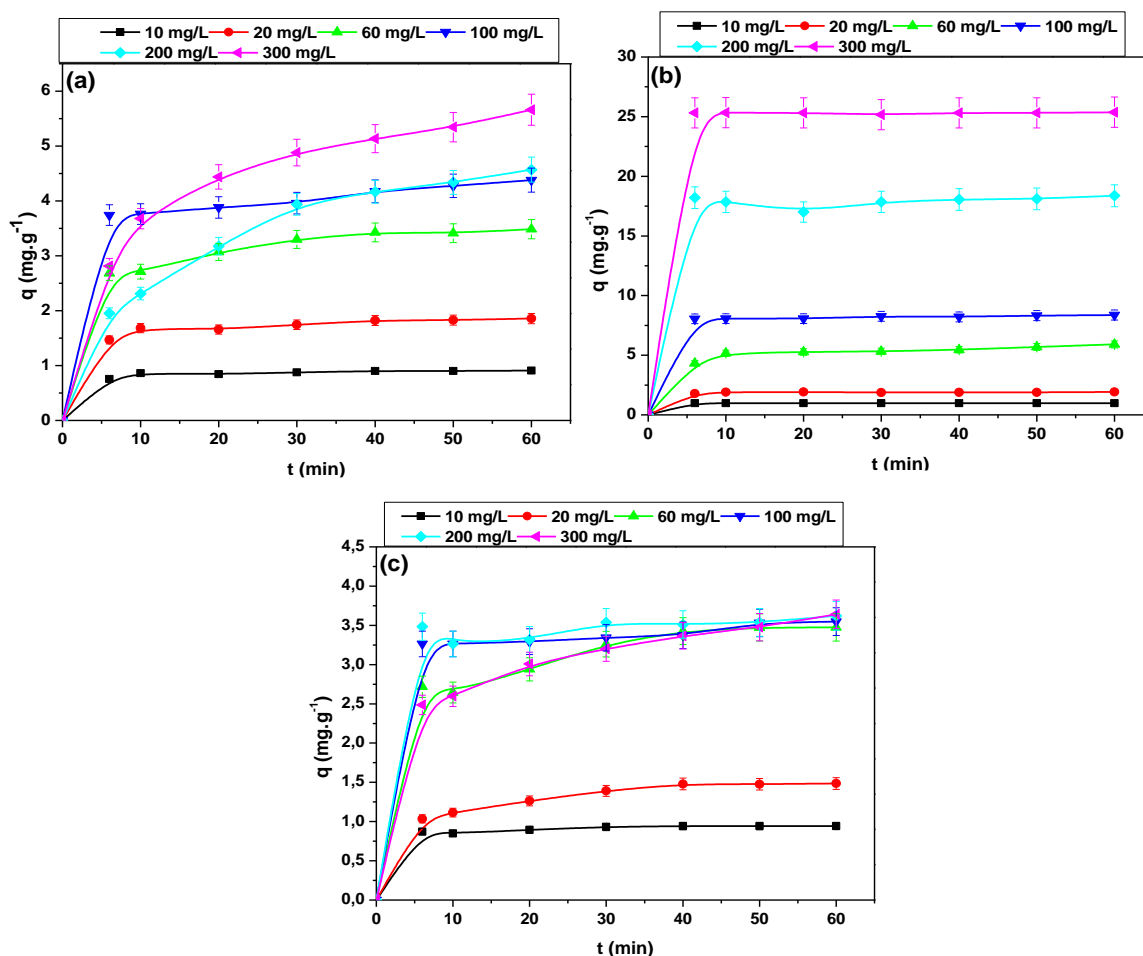


Figure 4.4 : Effet de la concentration sur la capacité de rétention du RD 81 (a), RT (b) et VC-H3G (c) ; Conditions : $V=300$ tpm, $r=10$ g.L⁻¹, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$.

Les figures montrent que la vitesse de la cinétique d'adsorption augmente considérablement (palier de saturation) à des concentrations faibles (10 et 20 mg/L), tandis qu'elle diminue progressivement à des concentrations élevées (80 et 300mg/L) où il a été remarqué que la saturation n'a pas été complète. Lorsque la concentration de soluté est élevée, les temps de relaxation augmentent, ce qui entraîne automatiquement un ralentissement de la cinétique d'adsorption. On peut expliquer ce résultat par l'apparition d'une compétition entre les molécules d'adsorbant sur les sites actifs, et donc un freinage de la vitesse de pénétration causé par la concentration élevée (nombre important des molécules) [182].

En se basant sur la figure (4.4), il est clair qu'une augmentation des concentrations initiales conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption. L'explication du phénomène réside dans le fait que l'augmentation des concentrations d'adsorbant renforce la force motrice [183]. Cela diminue la résistance au transfert de masse et améliore la fixation

de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant jusqu'à ce qu'elle atteigne la saturation[184]. Pour une meilleure compréhension, la figure ci-dessous illustre ce cas :

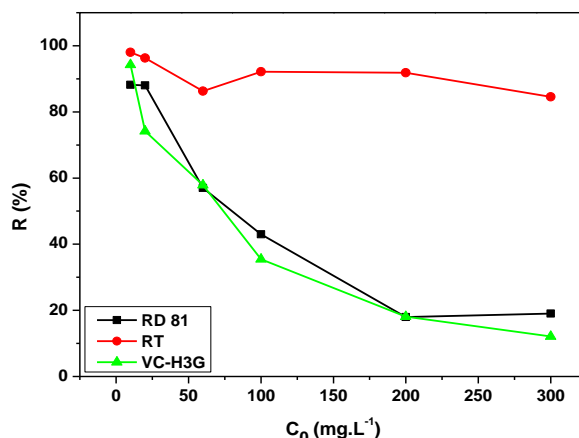


Figure 4.5 : Effet de la concentration sur le pourcentage d'élimination à l'équilibre du Rouge Direct 81(a), Rouge Terasil (b) et Vert Cibacron(c) ; Conditions : $V=300$ tpm, $r=10$ g.L⁻¹, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$.

La figure (4.5) montre que les taux d'élimination des colorants diminuent lorsque la concentration augmente. Le taux d'élimination diminue en raison d'une saturation accélérée des sites vacants d'adsorbant (CC) par les molécules des colorants [183].

De plus, les figures (4.4) et (4.5) montrent que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination dans les conditions normales du colorant RT sont plus élevés par rapport aux deux autres colorants RD 81 et VC-H3G. En se basant sur cette hypothèse, on peut conclure que le colorant RT a une affinité importante d'être adsorbé sur les coquilles de coque comparativement avec les colorants RD 81 et VC-H3G.

d. Effet de la température

Cet effet est d'une importance capitale dans l'analyse du processus d'adsorption énergétique. Cela donne une idée de la manière dont les polluants sont adsorbés par les bio-adsorbants, que ce soit par des mécanismes chimiques ou physiques, de leur concentration en molécules ou de leur énergie d'adsorption, qu'elle soit exothermique ou endothermique. En étudiant l'effet de la température de 20°C à 61°C , les résultats ci-dessous ont été obtenus :

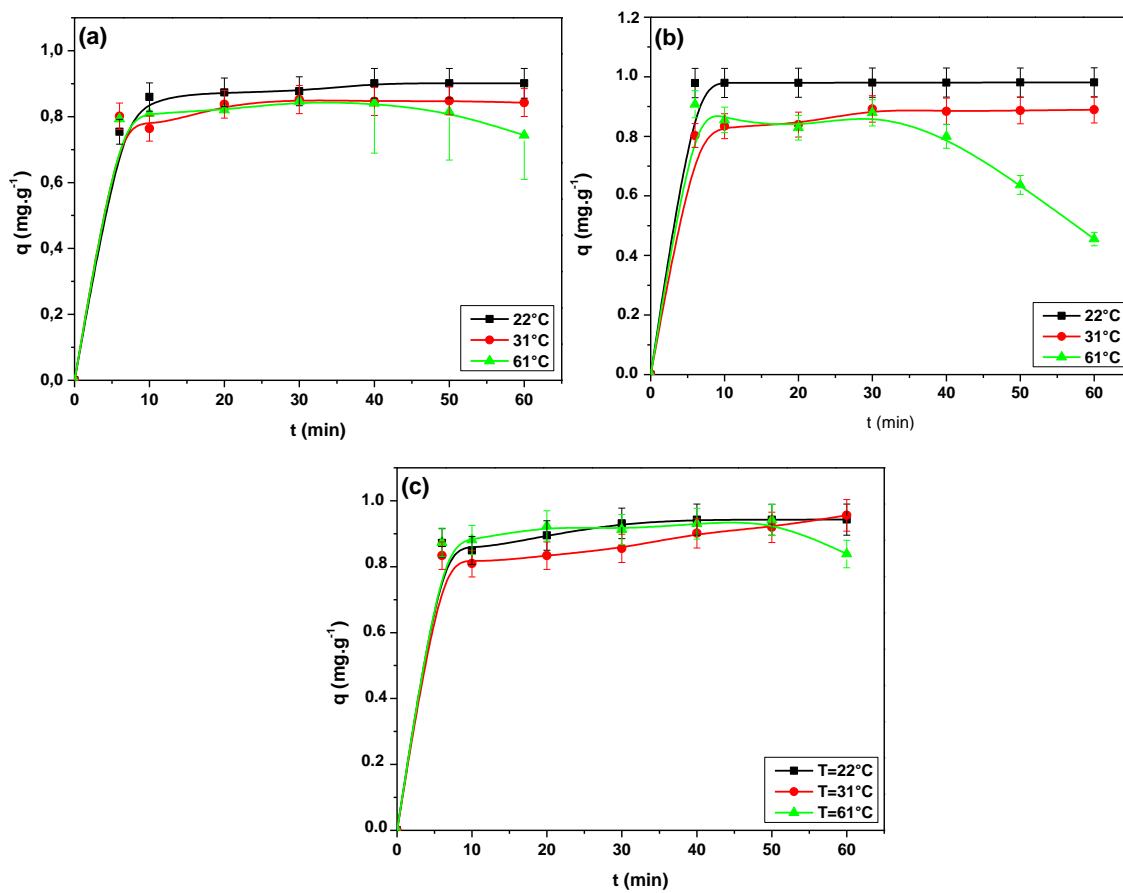


Figure 4.6 : Effet de la température sur la capacité de rétention du RD 81 (a), RT (b) et VC-H3G (c) ; Conditions : $V=300$ tpm, $r=10$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0(\text{RD81, RT, VC})=10$ mg/L , $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=\text{pH}_{\text{naturel}}$, $d<125\mu\text{m}$.

Selon la figure (4.6), il est évident que l'augmentation de la température (22°C - 61°C) entraîne une diminution de la capacité d'adsorption des deux colorants RD 81 et RT. En outre, il a été observé que la capacité d'adsorption du VC-H3G augmente pour les températures 22 et 31 °C. Puis, une diminution remarquable de la capacité a été détectée pour une température de 61 °C.

L'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption, ce qui suggère que les forces d'adsorption entre le biosorbant et les molécules d'adsorbant sont très faibles. Une autre raison pour laquelle l'élévation de la température a des conséquences néfastes, c'est la destruction des sites actifs en augmentant ce paramètre, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption [2]. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de température conduit à une mobilité favorisant le déplacement des molécules de colorant vers les pores du bioadsorbant [185]. Les résultats de la capacité d'adsorption pour l'effet de température ont été exposés dans le

tableau ci-dessous :

Tableau 4.3 : Représente la capacité d'adsorption pour différents température étudiées (t=60min).

T (°C)	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)		
	22	31	61
RD 81	0.90	0.842	0.74
RT	0.981	0.889	0.455
VC-H3G	0.942	0.956	0.834

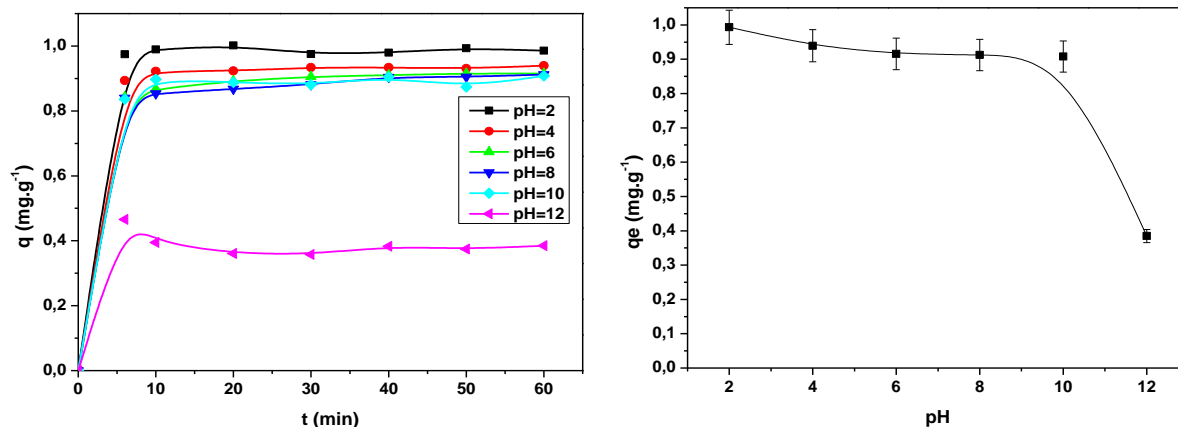
e. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH est très importante dans le processus d'adsorption, car il influence simultanément la charge de l'adsorbant et du polluant. C'est la raison pour laquelle une étude sur la variation du pH entre 2 et 12 a été réalisée.

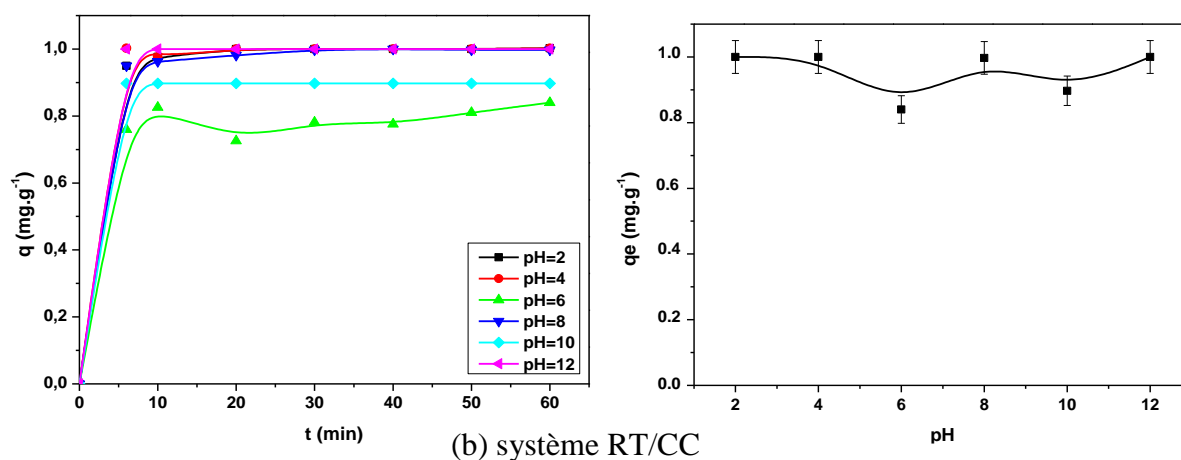
En général, l'effet du pH dépend de paramètres de caractérisation physico-chimique de l'adsorbant nommé pH_{pzc} (point de charge nulle), qui ont été déterminés et évalués dans le chapitre précédent. La charge de l'adsorbant dépend de la valeur de pH_{pzc} , donc on a 3 cas [186]:

- La valeur de ($pH > pH_{pzc}$) indique que la charge de l'adsorbant est négative ;
- La valeur de ($pH < pH_{pzc}$) indique que la surface de l'adsorbant est chargée positivement ;
- $pH = pH_{pzc}$: la charge de l'adsorbant est neutre.

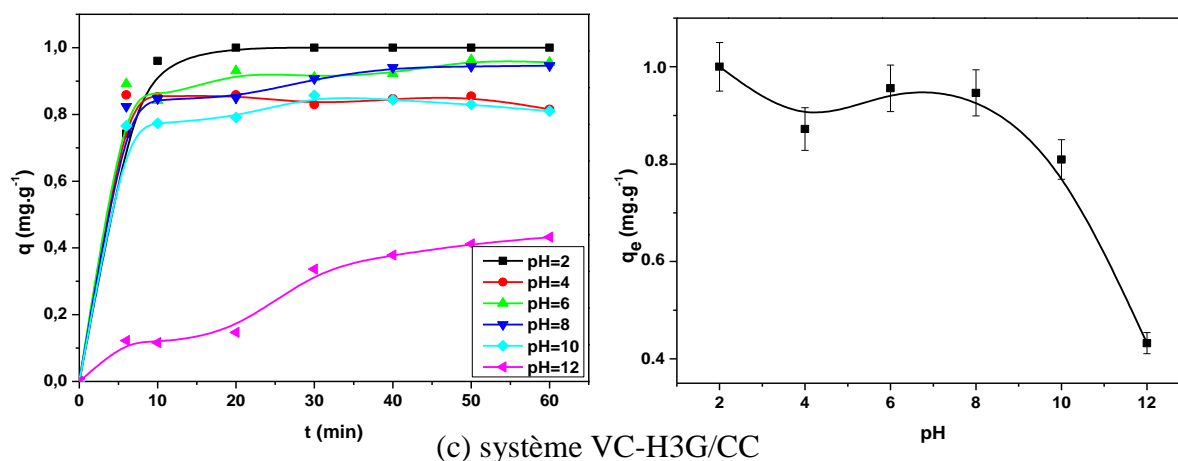
La charge des colorants est aussi très importante pour la compréhension de leur réaction sur les supports solides. Le choix d'étudier les colorants RD81 (colorant direct) et VC (colorant réactif) s'est fait selon leur nature anionique et parce qu'ils sont chargés négativement. Le colorant Rouge Terasil (colorant dispersé) est neutre (non ionique). Les capacités d'adsorption en fonction du pH pour les colorants étudiés sont illustrées dans la figure (4.7) :



(a) système RD 81/CC



(b) système RT/CC



(c) système VC-H3G/CC

Figure 4.7 : Effet du $pH_{initial}$ sur la capacité d'adsorption maximale ; conditions : $r=10 \text{ g.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, C_0 (RD81, RT, VC) $=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$.

D'après la figure (4.7), les courbes présentent une baisse de la capacité d'adsorption des colorants RD 81 et VC-H3G provoquée par l'augmentation du pH de la solution, et cela peut être expliqué par la différence de charge. La capacité d'adsorption est maximale dans les milieux acides ($pH = 2$) grâce aux forces d'attraction qui agissent sur la charge

négative des colorants et les sites positifs de l'adsorbant ($\text{pH}_{\text{pzc}} < 8.01$) [187]. Ensuite, la capacité d'adsorption diminue graduellement en fonction de l'augmentation du pH. Les milieux acides, où les protons (H^+) abondent, entrent en compétition avec les molécules du colorant, jusqu'à ce que le pH atteigne ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.01$) [188]. Dans le cas où un léger changement inverse est observé, cela peut être causé par l'absence de charge (neutre). Dans un milieu basique, les ions hydroxydes augmentent à mesure que le degré de basicité augmente. Lorsque le $\text{pH} = 12$, les forces de répulsion entre les molécules de colorants et les sites négatifs de l'adsorbant (CC) ($\text{pH}_{\text{pzc}} > 8.01$) seront maximales [189].

Le colorant RT est également connu sous le nom de colorant dispersé (non ionique). Ces colorants (dispersés) sont insolubles dans l'eau, ont une charge négative dans les solutions aqueuses et agissent comme des colorants anioniques [190] dans le milieu acide. Dans le milieu basique, le colorant agit comme un colorant cationique. C'est la raison pour laquelle il y a une perturbation et une faible fluctuation de la capacité d'adsorption dans la plage de pH de 2 à 12. Cette observation se traduit par une capacité maximale dans un milieu très acide et très basique ($\text{pH} = 12$).

Il a été signalé que la capacité d'adsorption des colorants est importante en milieu acide, particulièrement lorsque le pH est de 2. Toutefois, il n'est pas faisable de respecter la valeur optimale mentionnée précédemment. Du fait que le pH des effluents industriels textiles se situe entre 6 et 8 [191]. Pour rendre cette recherche plus réaliste, nous intégrons les autres variables ayant un pH de 6.04.

f. Effet de l'agitation

La distribution des molécules de polluant dans la solution aqueuse est fortement influencée par cet effet. C'est pourquoi une analyse a été effectuée de l'effet de la vitesse d'agitation dans l'intervalle de 200 à 500 tpm. La figure (4.8) montre l'influence de l'agitation sur le processus de bio-adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G.

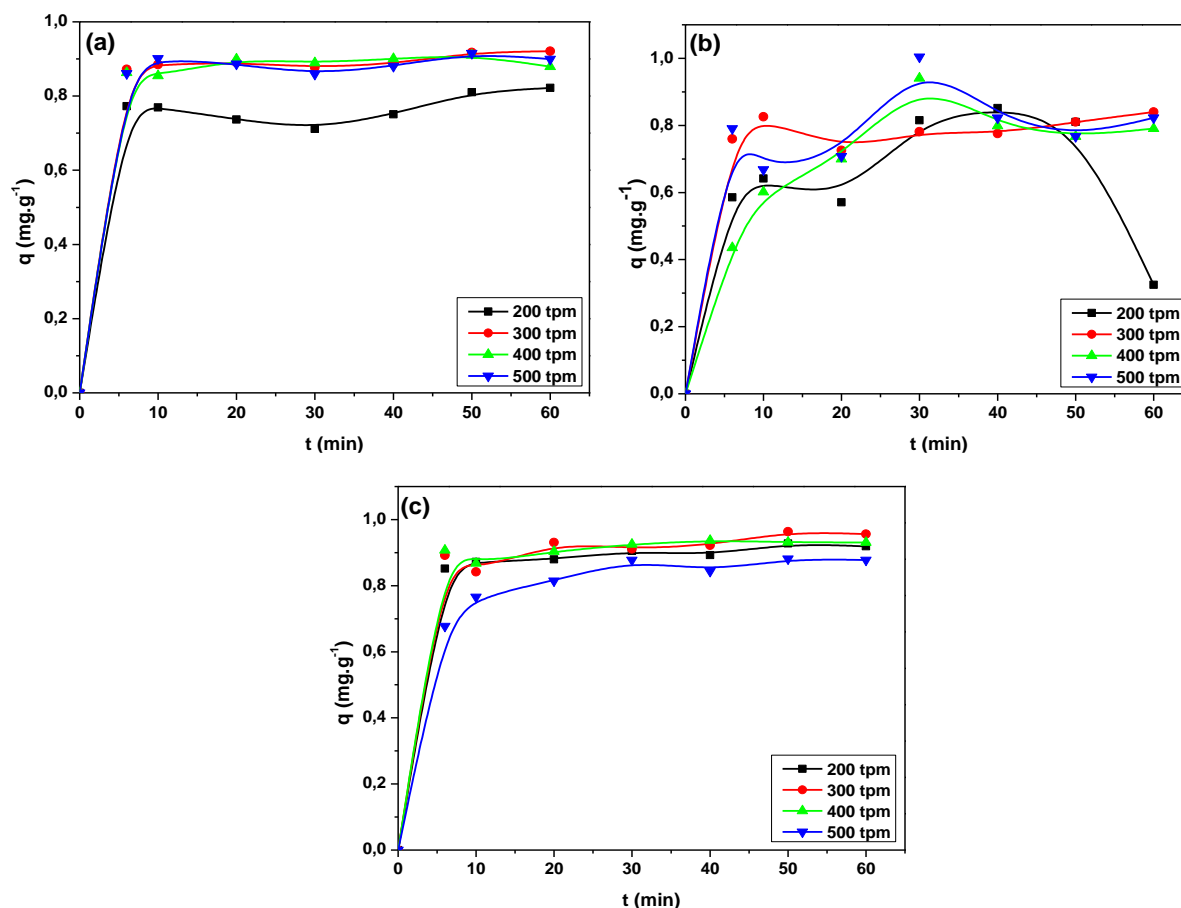


Figure 4.8: Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention du RD 81 (a), RT (b) et VC (c) ; Conditions : $r=10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, C_0 (RD81, RT, VC) = 10 mg/L , $T=22^\circ\text{C}$, pH (RD81, RT, VC) = 6.04 .

D'après la figure (4.8a), il est bien marqué que l'augmentation de la vitesse d'agitation dans la gamme de 200 à 300 tpm provoque une augmentation de la capacité d'adsorption de RD 81. Car l'augmentation de la vitesse augmente le mouvement des molécules [192], minimise la résistance sur la surface adsorbée [193] et réduit également l'épaisseur de la couche solide-liquide, ce qui accélère le contact du colorant avec le bio-adsorbant [194]. Entre 300 et 500 tpm, une stabilisation de la valeur de la capacité a été observée. Il est possible d'expliquer cette stabilité de la capacité d'adsorption par l'interaction forte entre la molécule d'adsorbant et la surface d'adsorbant.

Selon la figure (4.8b), les courbes présentent une instabilité qui ne montre pas de palier de saturation (équilibre) pour la capacité d'adsorption à différentes vitesses, sauf pour la vitesse 300 tpm. Cela peut être traduit comme suit : les autres vitesses ont entraîné une rupture des liaisons qui relient le RT au bio-adsorbant (CC), et c'est ce qu'on appelle l'apparition du phénomène de désorption.

En se basant sur la figure (4.8c), l'augmentation de la vitesse dans la gamme de 200

à 400 tpm ne modifie pas la capacité de l'adsorbant à adsorber le colorant VC-H3G. Cela est causé par le fait que les molécules ont été fixées, ce qui suggère que la rupture des liaisons se produit à des vitesses élevées[195]. Après avoir atteint la vitesse de 400, il est apparu une diminution de la capacité d'adsorption. cette réduction peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la vitesse peut accroît la possibilité de rompre les liaisons entre les molécules du colorant VC-H3G et le bio-adsorbant, ce qui provoque un phénomène de désorption[196].

Tableau 4.4 : Effet de vitesse d'agitation sur le pourcentage d'élimination de RD 81, RT et VC-H3G ($t_e=60$ min).

		Vitesse d'agitation (rpm)				
		colorant	200	300	400	500
Rendement R (%)	RD 81		82.20	92.10	87.94	89.97
	RT		32.46	83.98	79.08	82.24
	VC-H3G		91.90	95.59	93.08	87.76

Le tableau (4.4) indique que le processus d'adsorption des colorants VC-H3G est plus stable que celui des deux colorants RT et RD 81. De plus, la vitesse d'agitation pour laquelle le maximum de colorants a été éliminé est la vitesse d'agitation de 300 tpm.

4.1.2 Etude cinétique de la bio-adsorption

Le but principal de l'étude cinétique, est la détermination du l'ordre de la réaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les modèles cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre ont été testés dans cette étude.

a. Modèle de Lagergren (Pseudo premier ordre)

Ce modèle a été créé en 1898 par Lagergren [197] travaillant sur les systèmes liquide-solide [198] qui ont de faibles concentrations [199] et permettent de comprendre le comportement cinétique des réactions entre l'adsorbant et l'adsorbat [200]. Ce modèle possède la forme mathématique suivante [201] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4.1)$$

Avec : k_1 (min^{-1}) représente la constante du modèle de Lagergren

L'intégration de l'équation précédente avec l'application des conditions initiales ($t=0$ à $t=t$) et ($q=0$ à $q=q$) donne la forme cinétique linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e \quad (4.2)$$

k_1 et q_e peuvent être calculés à l'aide de la pente et de l'intersection des traces linéaires de la figure (4.9) :

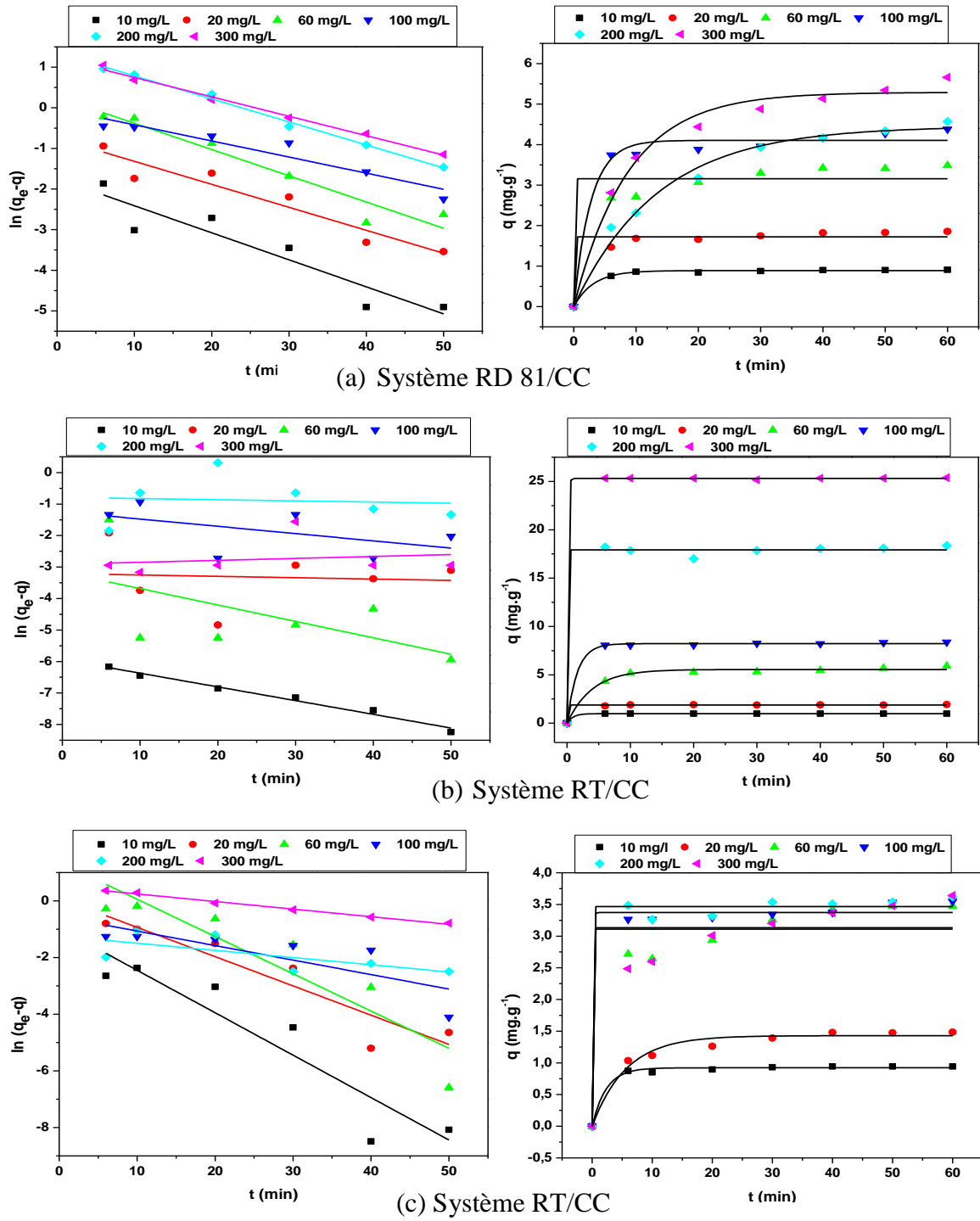


Figure 4.9: Présentation du modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre de l'adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.

Les résultats des représentations linéaires et non linéaires sont illustrés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 4.5 : Paramètres cinétique du modèle linéaire et non linéaire du pseudo 1^{er} ordre.

Pseudo 1 ^{er} ordre		Forme linéaire			Forme non linéaire		
Paramètres (mg.L ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	R ²
C₀		q_{e exp}		RD 81			
10	0.909	0.066	0.174	0.875	0.318	0.888	0.995
20	1.857	0.056	0.471	0.917	3.590	1.722	0.959
60	3.485	0.065	1.304	0.936	23.265	3.155	0.922
100	4.380	0.039	1.023	0.909	0.365	4.105	0.983
200	4.570	0.057	3.873	0.994	0.074	4.453	0.986
300	5.662	0.048	3.402	0.993	0.113	5.291	0.985
C₀		q_{e exp}		RT			
10	0.981	0.043	2.64E-3	0.981	1.089	0.980	0.999
20	1.926	0.004	0.040	0.006	13.583	1.882	0.995
60	5.905	0.052	0.042	0.326	0.254	5.548	0.990
100	8.371	0.023	0.294	0.270	0.629	8.221	0.999
200	18.374	0.003	0.454	0.007	28.769	17.922	0.996
300	25.374	-0.006	0.054	0.032	8.429	25.307	0.999
C₀		q_{e exp}		VC-H3G			
10	0.943	0.150	0.386	0.870	0.433	0.922	0.992
20	1.484	0.103	1.104	0.876	0.178	1.429	0.977
60	3.474	0.131	0.902	0.840	24.829	3.134	0.916
100	3.548	0.051	0.575	0.636	9.196	3.373	0.991
200	3.621	0.025	0.288	0.459	4.17E3	3.467	0.991
300	3.641	0.027	0.598	0.993	17.009	3.110	0.880

À partir du tableau (4.5), il est observé que les coefficients de détermination de la forme non linéaire sont plus grands que la forme linéaire de pseudo premier ordre, donc la forme non linéaire est plus précise et la plus applicable pour le modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre dans notre étude.

b. Modèle de Blanchard (Pseudo deuxième ordre)

Ce modèle a été développé par HO et McKay [202], il est couramment appliqué dans les systèmes d'adsorption solide-liquide [198]. Ce modèle est soumis à l'hypothèse que la connexion entre l'adsorbant et l'adsorbat se fait par adsorption chimique (chimisorption) [203], où la force de valence est appliquée par partage ou échange d'électrons [200]. Il s'exprime par la forme suivante [204] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4.3)$$

Avec : k₂ (g/mg.min) représente la constante du modèle de pseudo second ordre.

L'intégration de l'équation précédente avec l'application des conditions initiales (t=0 à t=t) et (q=0 à q=q), fait aboutir la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.4)$$

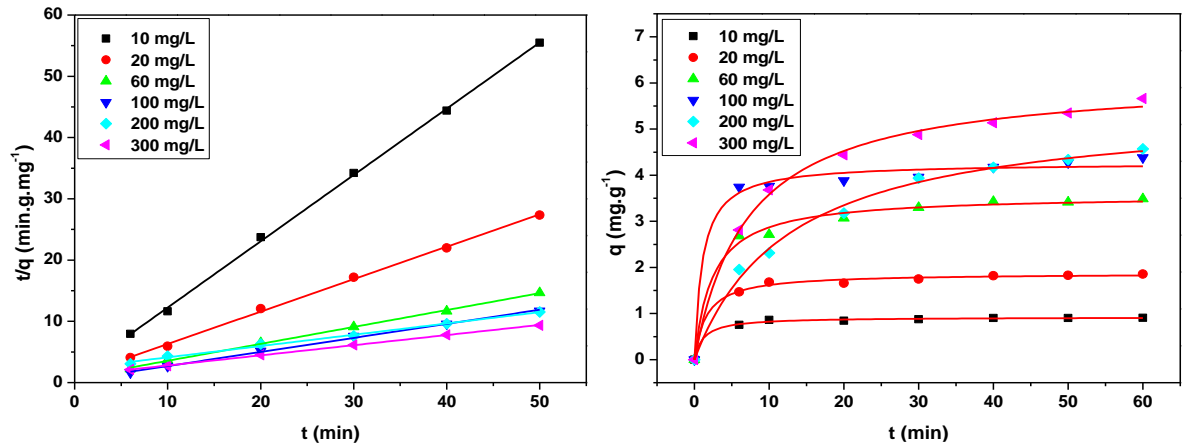
Le calcul de k_2 et q_e , se base sur la pente et l'intersection des tracés linéaires de la figure (4.10) et les valeurs de linéarisation sont mentionnées dans le tableau (4.6).

Tableau 4.6: Paramètres cinétique de représentations linéaire et non linéaire de modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre.

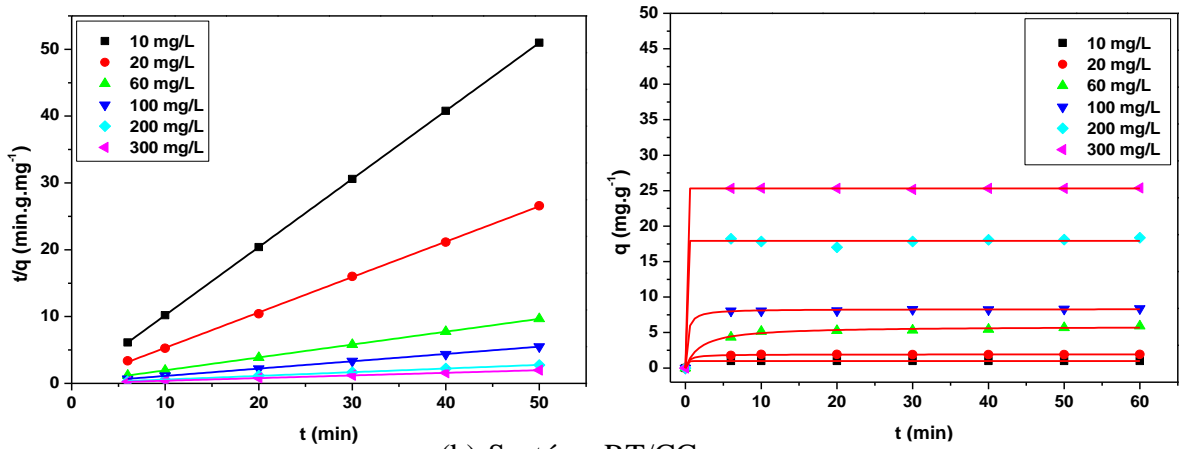
Pseudo 2 ^{ème} ordre		Forme linéaire			Forme non linéaire		
Paramètres		K_2	q_e cal	R^2	k_2	q_e cal	R^2
(mg.L ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)		(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
C_0	q_e exp	RD 81					
10	0.909	0.821	0.924	0.999	0.821	0.924	0.996
20	1.857	0.279	1.889	0.999	0.279	1.889	0.995
60	3.485	0.095	3.622	0.999	0.095	3.622	0.993
100	4.380	0.128	4.357	0.998	0.128	4.357	0.991
200	4.570	0.015	5.421	0.994	0.193	3.881	0.995
300	5.662	0.024	6.043	0.9996	0.024	6.020	0.997
C_0	q_e exp	RT					
10	0.981	60.134	0.981	1	60.141	1.084	1
20	1.926	9.576	1.888	0.9997	9.611	1.917	0.998
60	5.905	1.370	5.187	0.9999	1.369	5.133	0.993
100	8.371	0.530	9.134	0.9998	0.304	8.447	0.999
200	18.374	0.126	18.185	0.9991	0.126	18.285	0.996
300	25.374	2.602	25.310	0.9999	2.481	25.030	1
C_0	q_e exp	VC-H3G					
10	0.943	0.947	0.964	0.9996	1.471	0.948	0.996
20	1.484	0.149	1.601	0.9979	0.179	1.565	0.994
60	3.474	0.075	3.697	0.9965	0.112	3.554	0.984
100	3.548	0.274	3.528	0.9981	0.583	3.469	0.996
200	3.621	0.361	3.584	0.9991	0.938	3.528	0.992
300	3.641	0.049	4.406	0.9982	0.179	3.681	0.990

D'après le tableau (4.6), les coefficients de détermination de la forme linéaire du pseudo 2^{ème} ordre sont plus élevés que ceux de la forme non linéaire. Donc la forme linéaire de pseudo 2^{ème} ordre est plus précise pour calculer les paramètres cinétiques du modèle.

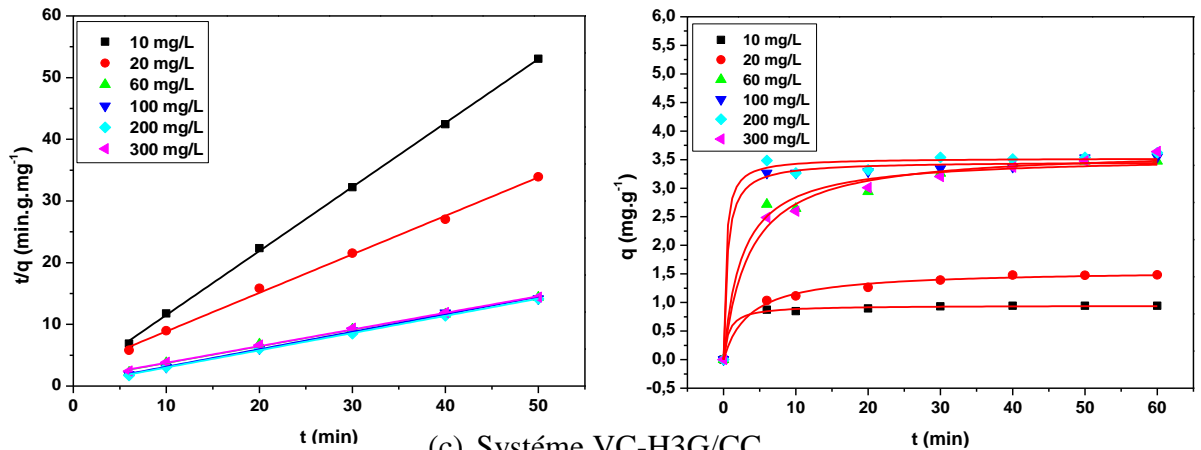
Les tableaux (4.5) et (4.6) montrent les paramètres cinétiques et le coefficient de détermination pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre. Il est bien clair qu'il y a une très grande convergence entre les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption et les résultats du modèle de pseudo-deuxième ordre pour les trois colorants RD 81, RT et VC-H3G, et cela s'explique par le coefficient de correction élevé qui est proche de 1.



(a) Système RD 81/CC



(b) Système RT/CC



(c) Système VC-H3G/CC

Figure 4.10: Représentations graphiques linéaires et non linéaires du modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre de l'adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.

4.1.3 Mécanisme d'adsorption

a. Modèle de Weber et Morris

C'est un modèle permet de représenter les mécanismes de migration de soluté (polluant) dans la phase aqueuse vers la surface inter-granulaire. La forme mathématique

de ce modèle et comme suit[205] :

$$q_t = K_{int}t^{0.5} + C_{int} \tag{5.5}$$

Avec : q_t (mg.g^{-1}) la capacité d'adsorption à l' instant t ; C_{int} (mg.g^{-1}) épaisseur de la couche limite ; K_{int} ($\text{mg.min}^{-0.5}.\text{g}^{-1}$) taux de diffusion interarticulaire.

K_{int} et C_{int} désignent la pente et l'intersection respectivement de la droite. Ils peuvent être déterminés en se basant sur la forme linéaire des graphes de la figure (4.11) :

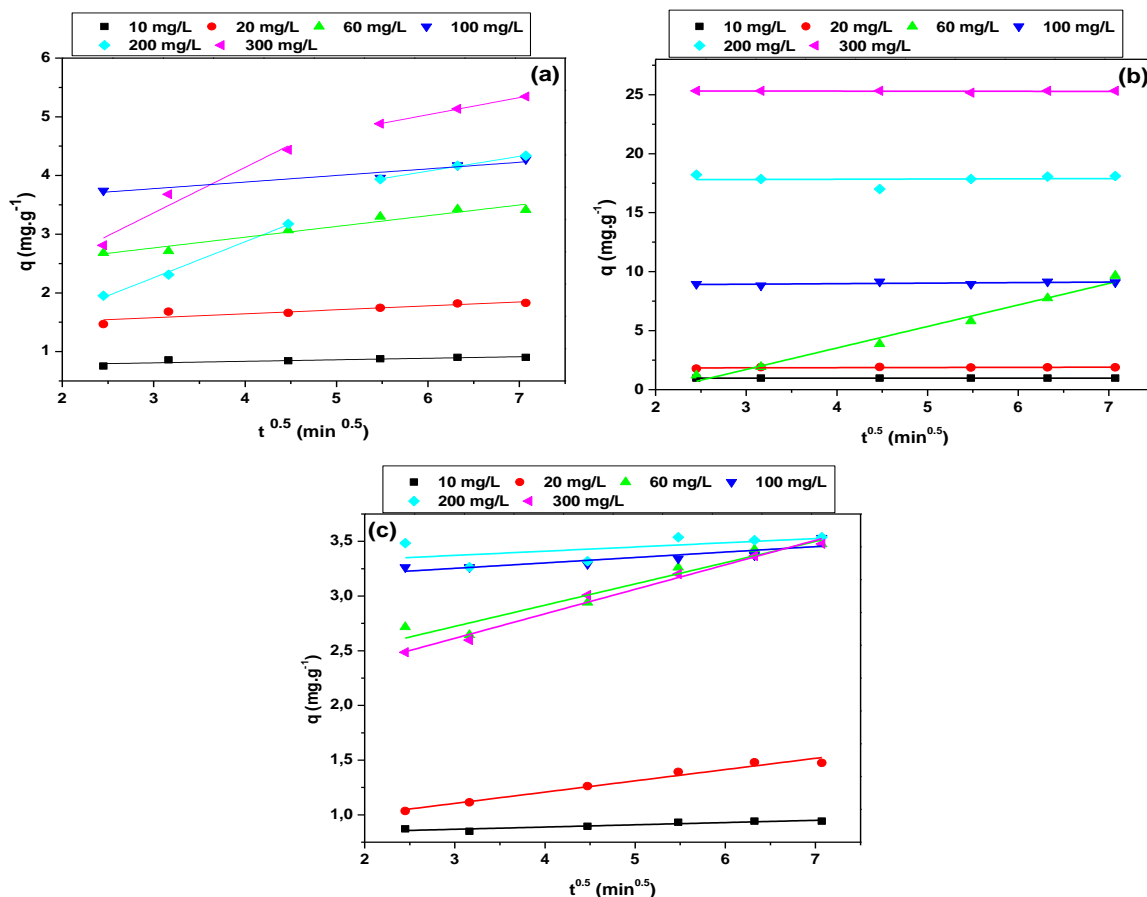


Figure 4.11: Représentations graphiques linéaires du modèle de Weber et Morris de l'adsorption du : (a)RD 81, (b) RT et (C) VC-H3G.

D'après la figure (4.11), la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes concentrations donne une droite linéaire qui ne passe pas par l'origine. Cela indique qu'il existe une étape de diffusion moléculaire, mais elle n'est pas la seule impliquée, il y a d'autres mécanismes entrant dans le processus d'adsorption des colorants RD 81, RT et VC-H3G.

Tableau 4.7 : Paramètres du modèle de Weber et Morris pour RD 81

C_0 (mg.L ⁻¹)	10	20	60	100
K_{in} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0.026	0.067	0.183	0.112
C_{in} (mg.g ⁻¹)	0.723	1.374	2.218	3.438
R^2	0.732	0.829	0.953	0.928

Tableau 4.8: Paramètres du modèle de Weber et Morris de l'adsorption du RD 81 ($C_0=200$ mg.L⁻¹ ; $C_0=300$ mg.L⁻¹).

C_0 (mg.L ⁻¹)	200		300	
	Etape 1	Etape 2	Etape 1	Etape 2
K_{in} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0.612	0.252	0.776	0.291
C_{in} (mg.g ⁻¹)	0.423	2.562	1.035	3.286
R^2	0.995	0.997	0.958	0.999

Tableau 4.9 : Paramètres du modèle de Weber et Morris de l'adsorption du RT.

C_0 (mg.L ⁻¹)	10	20	60	100	200	300
K_{in} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	3.76E-4	0.013	1.822	0.045	0.020	-0.007
C_{in} (mg.g ⁻¹)	0.978	1.813	-3.757	8.799	17.850	25.332
R^2	0.975	0.215	0.982	0.389	0.007	0.041

Tableau 4.10 : Paramètres du modèle de Weber et Morris de l'adsorption du VC-H3G.

C_0 (mg.L ⁻¹)	10	20	60	100	200	300
K_{in} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0.020	0.103	0.194	0.050	0.038	0.224
C_{in} (mg.g ⁻¹)	0.806	0.796	2.140	3.104	3.256	1.942
R^2	0.870	0.973	0.945	0.775	0.333	0.987

D'après les résultats des tableaux (4.7), (4.8), (4.9) et (4.10), on remarque que ($C_{int} > 0$) pour différentes concentrations, pour les différents colorants, ce qui confirme l'idée de la présence d'autre mécanisme avec la diffusion inter-particulaire [98], à l'exception de la concentration 60 mg/L du RT.

b. Modèle Boyd

D’après la littérature, ce modèle est plus approfondi que le modèle de Weber et Morris ; il montre si la diffusion se fait au niveau du film ou à travers des pores, donc il est capable de spécifier le type du mécanisme impliqué [98] :

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{(-n^2 B_t)} \tag{4.6}$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \tag{4.7}$$

$$B_t = B(t) + C \tag{4.8}$$

Avec : F, rapport entre la capacité d’adsorption à l’instant t et à l’équilibre ; B(t), fonction mathématique de F ; Bt (min⁻¹), le temps constant.

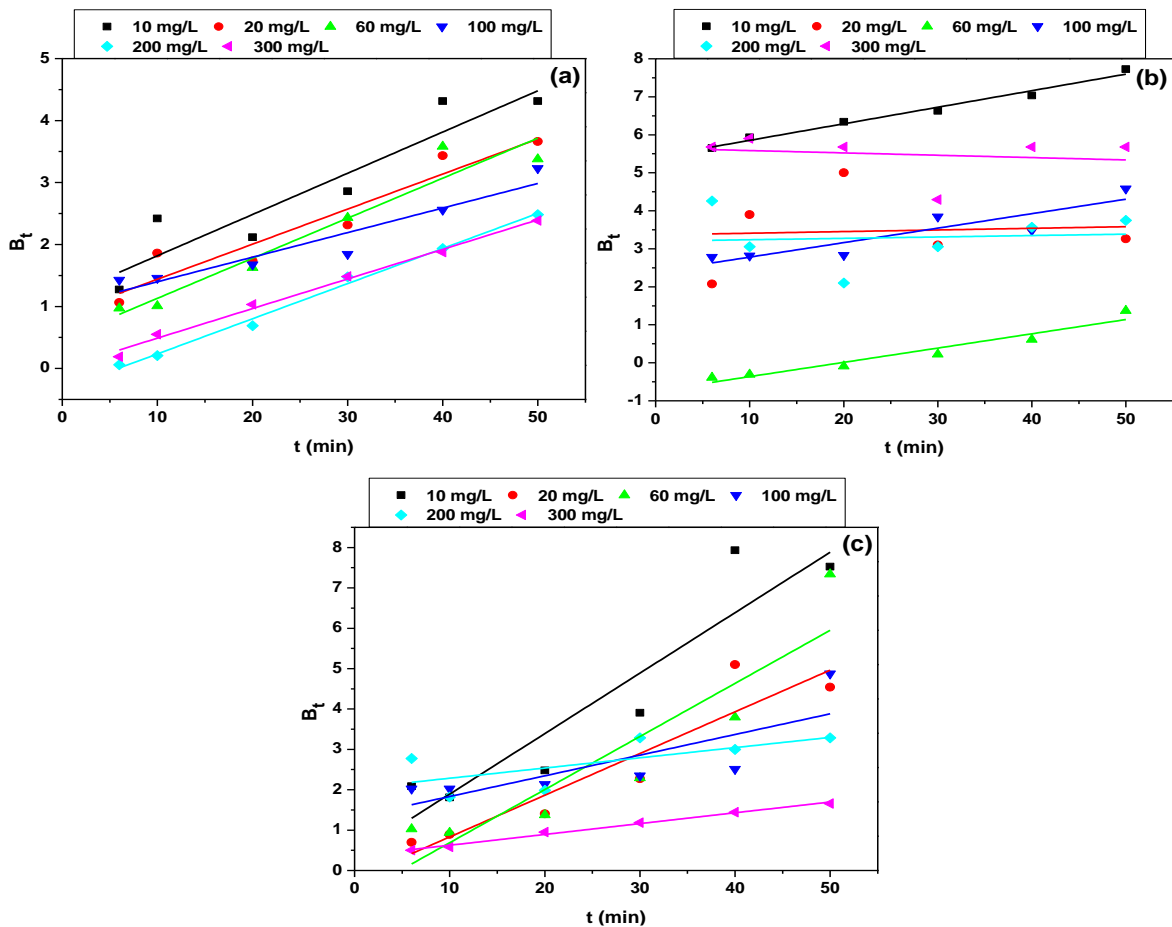


Figure 4.12: Représentations graphiques du modèle de Boyd de l’adsorption du : (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

D’après la figure (4.12), les droites du modèle de Boyd pour les trois colorants aux différentes concentrations ne passent pas par l’origine, ce qui confirme la diffusion dans le film [206,207]. C’est-à-dire que le transfert de masse externe est majoritaire par rapport au transfert dans la masse interne [98].

4.1.4 Isothermes d’adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption est couramment utilisée pour

comprendre le processus d'adsorption. Elle permet l'évaluation des performances de l'adsorption à une température constante et de surveiller l'influence des facteurs physiques sur l'isotherme d'équilibre [208]. De plus, elle permet aussi de donner une idée sur la répartition des solutés dans la phase liquide et la phase solide. Chaque modèle possède ses propres paramètres [96].

Dans cette étude, des tests sur les modèles suivants ont été effectués : Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich et BET. Une représentation de l'isotherme d'adsorption pour les colorants RD 81, RT et VC-H3G est illustrée ci-dessous :

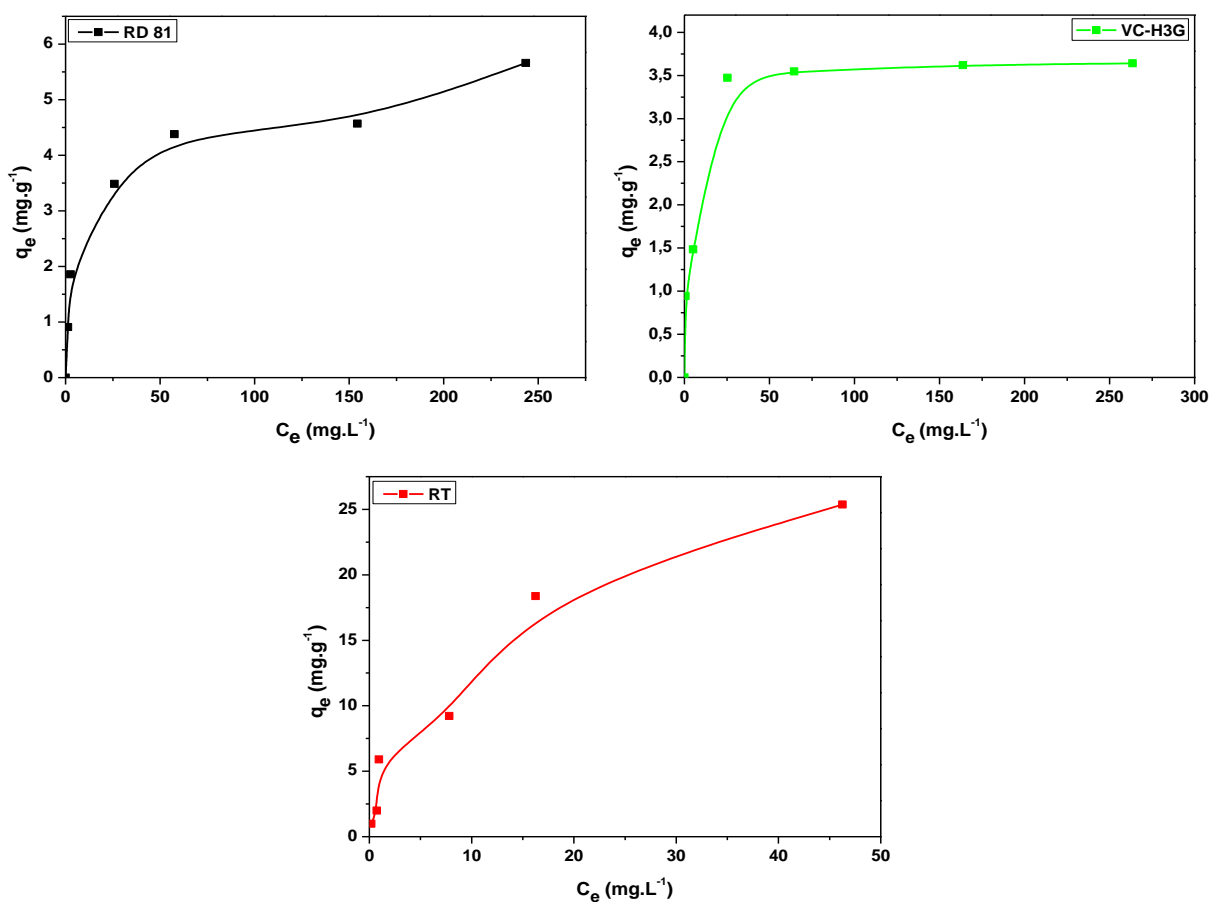


Figure 4.13 : Isothermes d'adsorption à l'équilibre des colorants RD 81, RT et VC-H3G (T=22°C).

D'après la figure (4.13), il y a une évolution proportionnelle de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre (Résiduelle).

Différents modèles ont été testés pour la modélisation des résultats obtenus à l'équilibre, tels que :

a. Modèle de Langmuir

Le modèle est proposé par Langmuir (1918)[209], caractérisant la formation monocouche par l'adsorption des molécules d'adsorbats sur une surface solide homogène.

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes [210] :

- La formation d'une seule couche ;
- Un nombre fini de sites identique sur la surface solide (adsorbant) ;
- uniformité et homogénéité de la surface ;
- Absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation mathématique qui représente le modèle est [211]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.9)$$

Avec : C_e (mg.L^{-1}) concentration restante de l'adsorbat à l'équilibre ; q_e (mg.g^{-1}) la capacité d'adsorption de soluté à l'équilibre ; q_m (mg.g^{-1}) Capacité d'adsorption maximale ; K_L : constante du modèle de Langmuir.

Les différentes formes linéaires du modèle de Langmuir sont illustrées dans les figures (4.14), (4.15) et (4.16) :

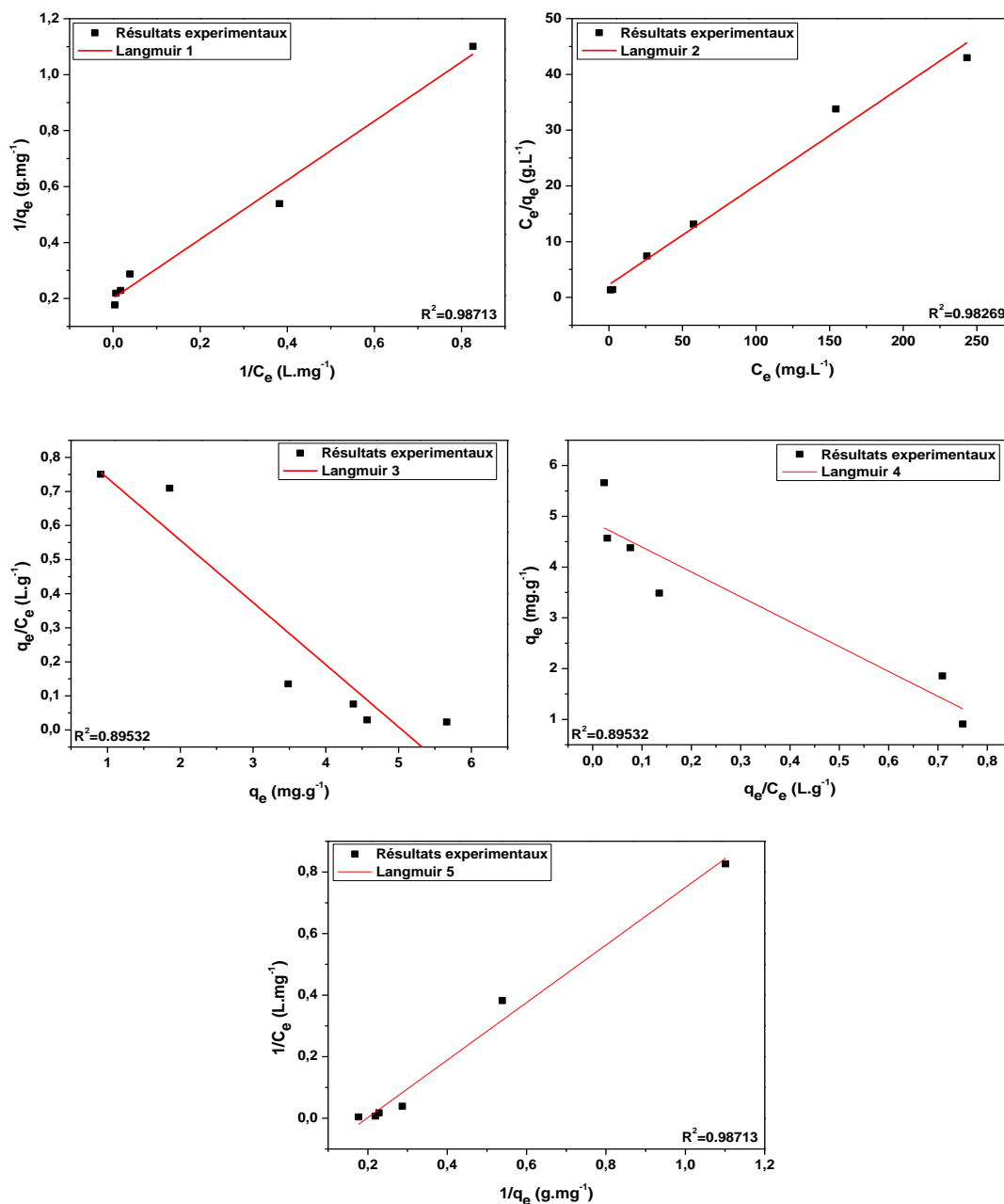


Figure 4.14: Représentations graphiques linéaires des isothermes de Langmuir pour le colorant RD 81.

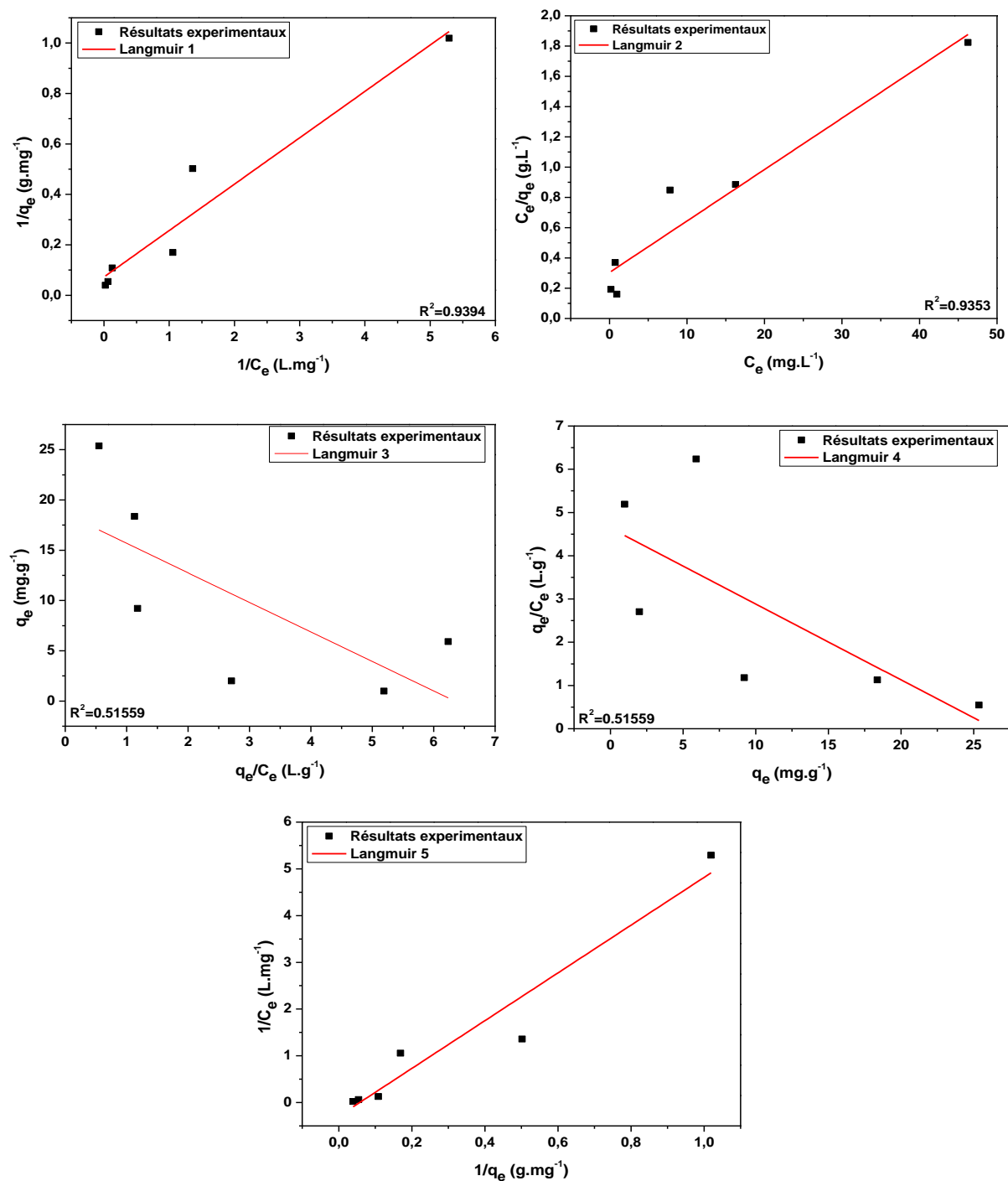


Figure 4.15 : Représentations graphiques linéaires des isothermes de Langmuir pour le colorant RT.

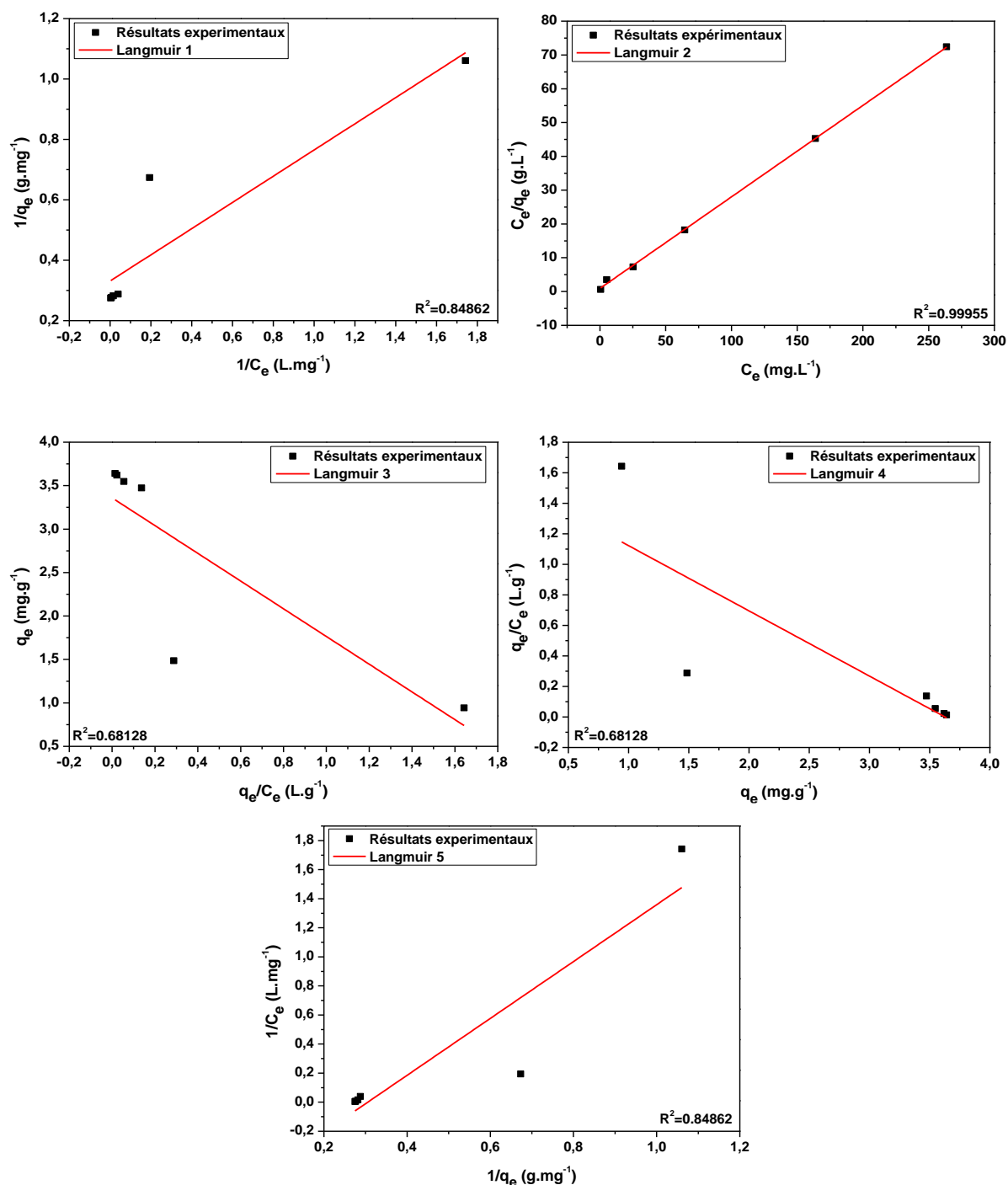


Figure 4.16: Représentations graphiques linéaires des isothermes de Langmuir pour le colorant VC-H3G.

Les résultats des représentations graphiques linéaires de différents types du modèle de Langmuir ont été motionnés dans le tableau ci dissous :

Tableau 4.11 : Isothermes d'adsorption de Langmuir avec leurs paramètres.

Modèle	Système	Paramètres		
		K_L (L.mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)	R^2
Langmuir 1	RD 81-CC	0.190	4.981	0.987
	RT-CC	0.396	13.717	0.939
	VC-CC	0.763	3.021	0.849
Langmuir 2	RD 81-CC	0.079	5.6002	0.983
	RT-CC	0.112	29.412	0.935
	VC-CC	0.288	3.694	0.999
Langmuir 3	RD 81-CC	5.475	0.922	0.895
	RT-CC	0.340	18.624	0.515
	VC-CC	0.627	3.359	0.681
Langmuir 4	RD 81-CC	4.902	0.996	0.895
	RT-CC	0.175	26.439	0.515
	VC-CC	0.427	3.627	0.681
Langmuir 5	RD 81-CC	0.185	5.055	0.987
	RT-CC	0.292	17.466	0.939
	VC-CC	0.597	3.276	0.849

D'après le tableau ci-dessus, il est remarquable que les coefficients de détermination du modèle de Langmuir 1 et 5 d'un côté et de Langmuir 2 de l'autre côté, dans le cas d'adsorption du RD 81 et du RT, ont été très proches. Donc, le choix a été fait sur la base de la convergence entre la capacité d'adsorption expérimentale et calculée. A cet effet, il peut être prédit que le modèle Langmuir 2 est capable de présenter le processus de la bio-adsorption du colorant RD 81 et RT. De plus, le modèle de Langmuir 2 est majoritaire pour présenter le processus de bio-adsorption de VC-H3G.

b. Modèle de Freundlich

C'est un modèle empirique de deux paramètres[212], développé par Freundlich (1906)[213], applicable pour modéliser l'adsorption des molécules d'adsorbats sur une surface solide (adsorbant) hétérogène ou des sites de différentes affinités[214]. Il suppose que les sites de liaison plus forts sont initialement occupés, et que la force de liaison décroît par la suite à mesure que le degré d'occupation du site s'accroît [209]. L'équation de Freundlich est comme suit[215] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.10)$$

La forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4.11)$$

Avec : n : degré de hétérogénéité ; q_e (mg.g⁻¹) capacité d'adsorption à l'équilibre ;

K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^n$) constante de Freundlich ; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) concentration de soluté (polluant) à l'équilibre ;

n et K_F peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites issues de la forme linéaire de l'isotherme de Freundlich, illustrées dans la figure (4.17) :

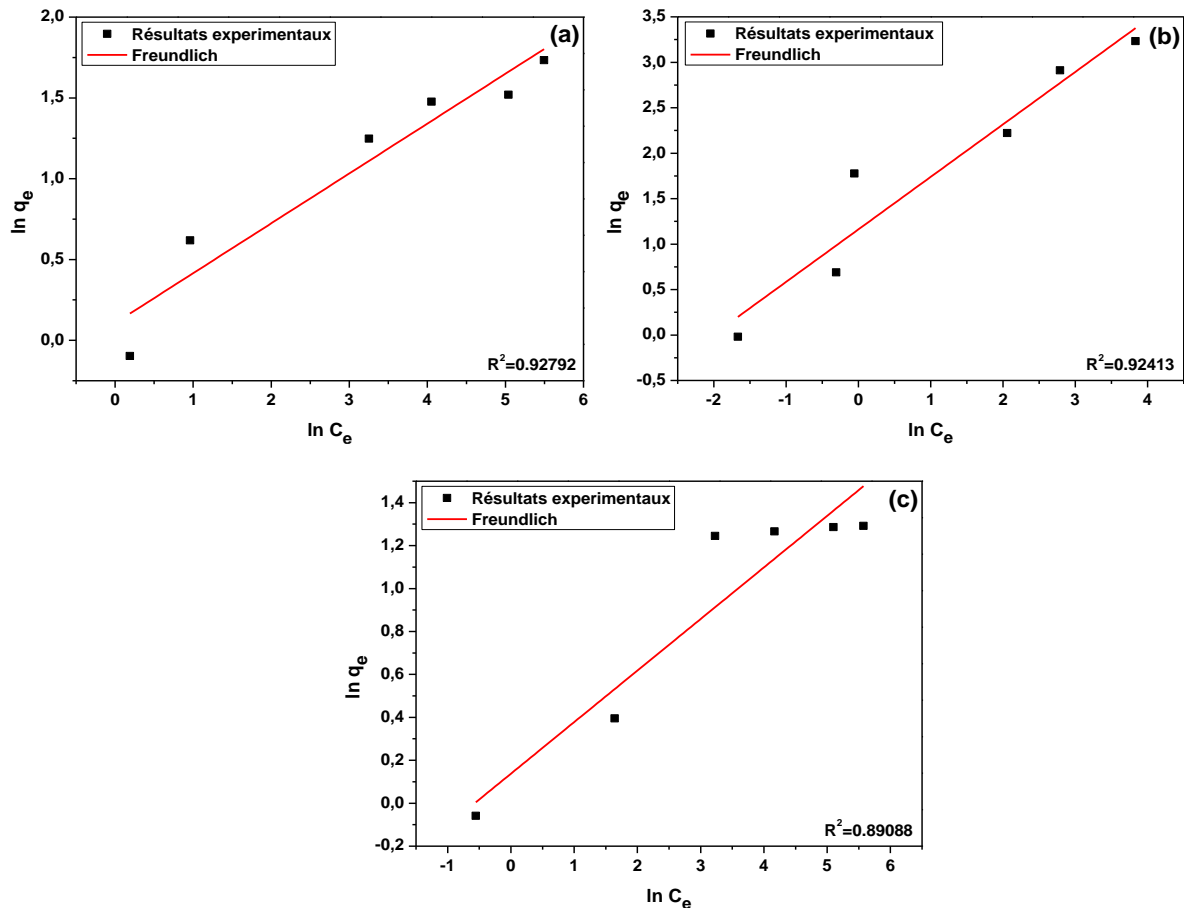


Figure 4.17: Représentations graphiques linéaires du modèle de Freundlich de l'adsorption : (a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.

c. Modèle de Temkin

Ce modèle est principalement applicable pour la rétention énergétique des molécules de gaz de manière homogène sur les surfaces solides. Il s'agit d'une application de l'équation de Gibbs pour la détermination de l'énergie de sorption. Plusieurs chercheurs disent qu'on peut utiliser ce type pour étudier la variation d'énergie pour le système solide-liquide [215]. Il suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbant et l'adsorbant favorise la diminution linéaire de la chaleur avec la couverture de sorption [81]. La forme linéaire qui représente le modèle de Temkin est [44] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \cdot \ln(A_T C_e) \tag{4.12}$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \tag{4.13}$$

$$q_e = B_T \cdot \ln A_T + B_T \cdot \ln C_e \tag{4.14}$$

Avec : C_e (mg.L⁻¹) concentration de solution aqueuse à l'équilibre ; A_T (L.mg⁻¹) constante de liaison à l'équilibre représentant l'énergie maximale de liaison ; b_T (J/mol) constante d'isotherme de Temkin lié à la variation de l'énergie de sorption et a l'énergie de liaison ; B_T : constante liée à la chaleur de sorption ; R (J /mol. K) constante des gaz parfaits ; T (°K) Température.

Les constants du modèle peuvent être calculées par la pente et l'ordonnée à l' origine des droites linéaires de la figure (4.18).

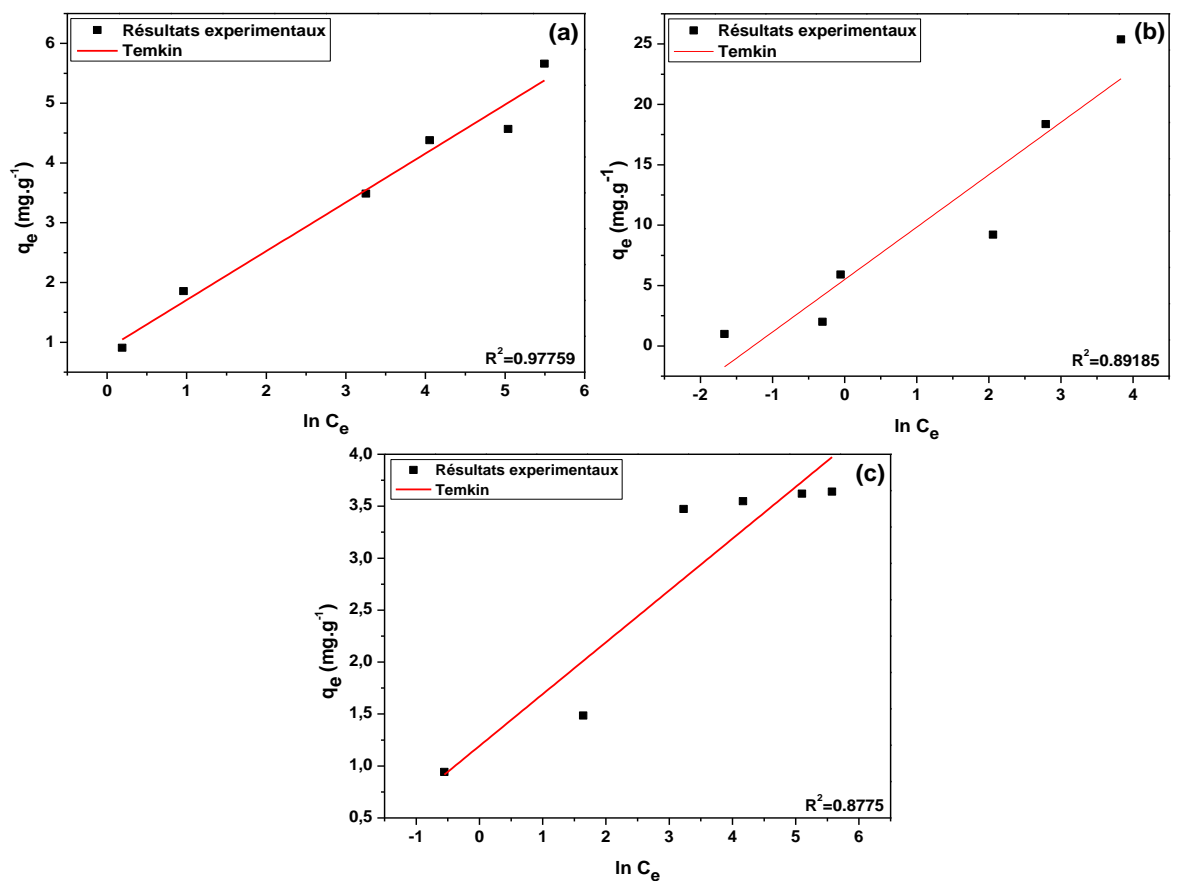


Figure 4.18: Représentations graphiques linéaires du modèle de Temkin : (a) RD81, (b) RT et (c) VC-H3G.

d. Modèle Dubinin Radushkovich (D-R)

Ce modèle a été créé pour avoir la propriété d'estimer la porosité, qui est liée aux caractéristiques de la courbe d'adsorption et celles de l'énergie apparente[96]. Cette dernière a le pouvoir de déterminer la liaison qui se produit entre l'adsorbant et l'adsorbat, c'est-à-dire l'adsorption physique ou l'adsorption chimique[81] qui fonctionne dans différents systèmes d'adsorption, homogènes et hétérogènes[125]. La relation représentée

par ce modèle s'exprime comme suit [125] :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \tag{4.14}$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \tag{4.15}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{4.16}$$

Avec : q_m (m/g) capacité d'adsorption monocouche D-R; β constant lié à l'énergie de sorption ; ε : potentiel de Polanyi dépendant de la concentration de soluté à l'équilibre.

β et q_m peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la forme linéaire de Freundlich, illustrées dans la figure. (4.19) :

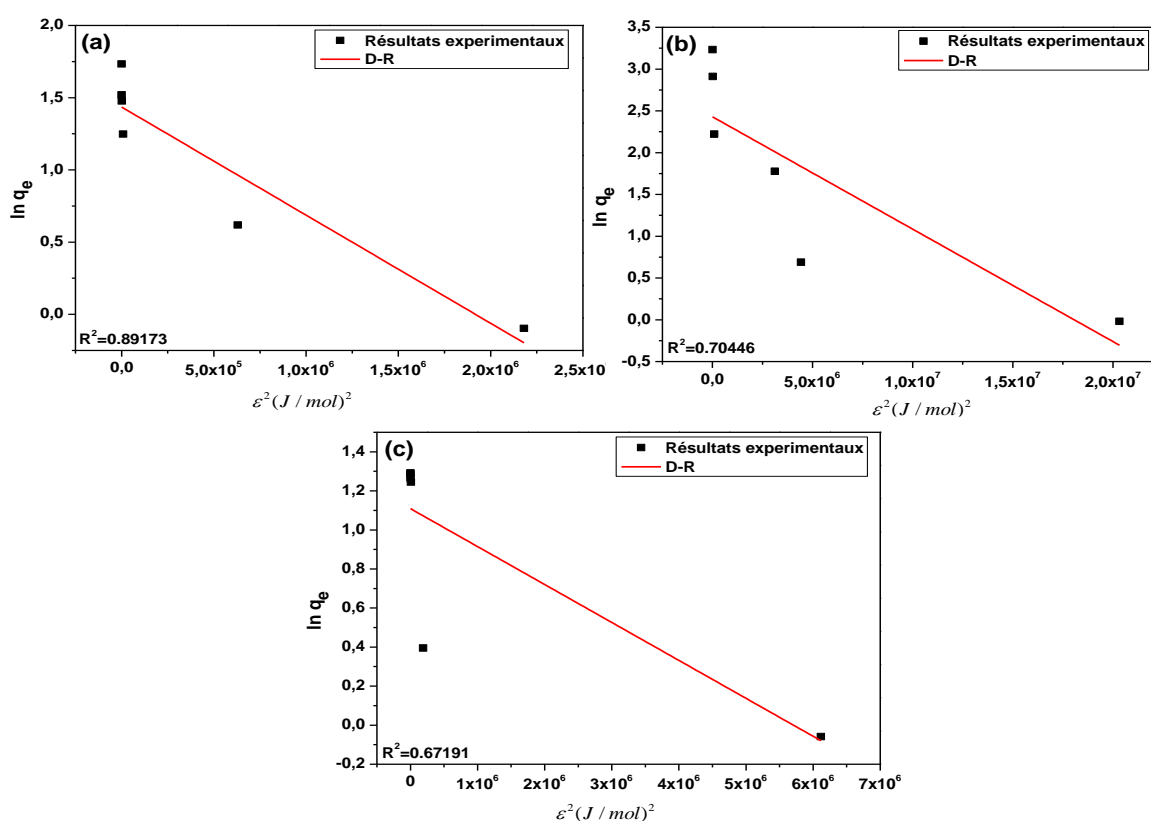


Figure 4.19: Représentations graphiques linéaires du modèle de D-R de l'adsorption de : (a) RD 81, (b) RT et (c) VC.

e. Modèle d'Elovich

Le modèle Elovich peut prévoir le principe cinétique permettant de prédire le comportement de l'adsorbat sur la surface solide de l'adsorbant dans les différentes conditions expérimentales[216]. Ce modèle fonctionne sur des surfaces hétérogènes [217] et repose sur l'hypothèse de l'adsorption multicouche, car ce modèle considère que les sites actifs augmentent de façon exponentielle avec l'adsorption [218]. La forme qui représente le modèle est comme suit [218]:

$$C_e = \frac{q_e}{q_m K_E \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)} \tag{4.17}$$

La forme linéaire c'est :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{1}{q_m} q_e \tag{4.18}$$

Avec : q_m (mg/g) capacité d'adsorption maximale de modèle ; K_E (L/mg) constante du modèle d'Elovich.

q_m et K_E Peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la forme linéaire d'elovich, illustrées dans la figure (4.20) :

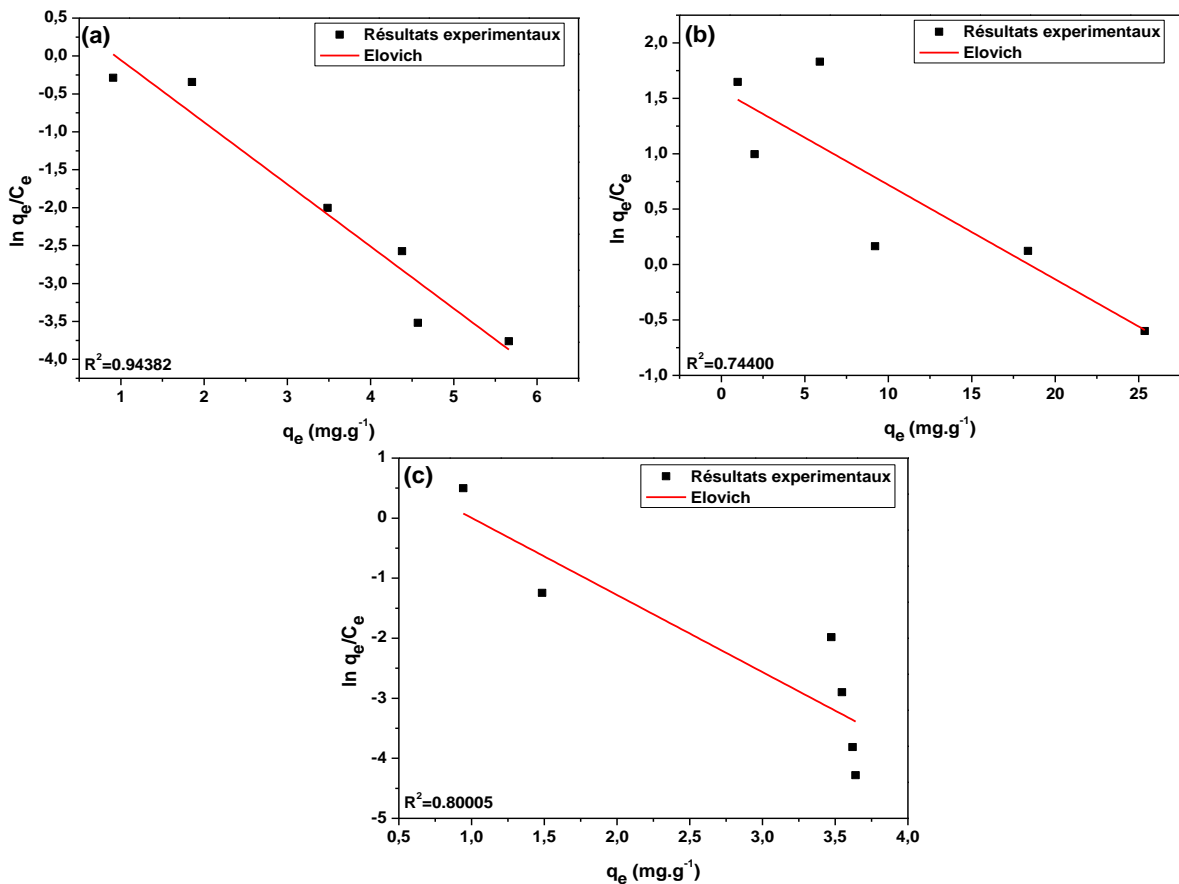


Figure 4.20: Représentations graphiques linéaires du modèle d'Elovich de l'adsorption : (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

f. Modèle BET

L'année 1938 marque le début de l'émergence de ce modèle, principalement appliqué dans les systèmes d'équilibre gaz-liquide, car il représente l'adsorption multicouche. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [219]:

- Adsorption homogène aux propriétés multicouche ;
- La force de première couche est constante ;
- L'énergie d'adsorption pour chaque couche supplémentaire est équivalente à la chaleur de condensation ;

- Les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat ne permettent aucun effet sur la chaleur de fusion qui produit cette énergie.

La forme qui représente le modèle de BET est comme suit[219] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{(C_0 - C_e) \left[1 + (K-1) \frac{C_e}{C_0} \right]} \quad (4.19)$$

Avec : C_0 , C_s (mg.L⁻¹) concentration initiale et à l'équilibre respectivement ; K : Capacité d'adsorption constante de BET liée à l'intensité de la liaison pour toute la couche.

La linéarisation de la forme précédente donne l'équation suivante [220]:

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{K-1}{q_m \cdot K} \left(\frac{C_e}{C_0} \right) + \frac{1}{q_m \cdot K} \quad (4.20)$$

K et q_m Peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites de la forme linéaire de BET, illustrées dans la figure (4.21) :

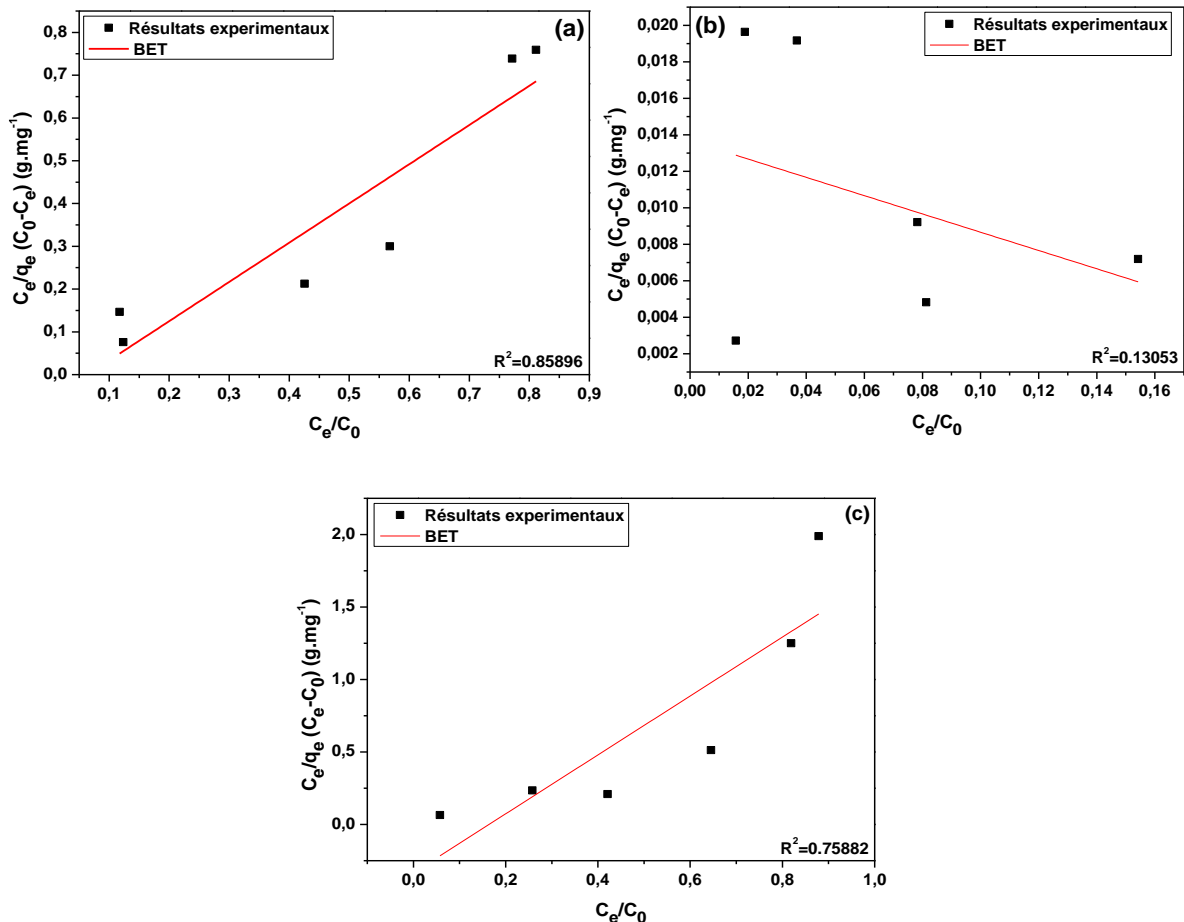


Figure 4.21: Représentations graphiques linéaires du modèle de BET de l'adsorption : RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

Tableau 4.12 : Paramètres des isothermes d'adsorption pour les colorants RD 81, RT et VC-H3G.

Modèles	Paramètres	RD 81	RT	VC-H3G
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	5.600	29.412	3.694
	k_L (L.mg ⁻¹)	0.079	0.112	0.288
	R^2	0.983	0.935	0.999
Freundlich	K_f (mg.g ⁻¹)	1.113	3.195	0.990
	N	3.241	1.732	3.570
	R^2	0.928	0.924	0.891
Tamkin	B	0.817	4.339	0.499
	A_T (L.mg ⁻¹)	2.972	3.549	10.941
	b (J.mol ⁻¹)	2.999E3	565.018	4.916E3
D-R	R^2	0.977	0.892	0.877
	q_m (mg.g ⁻¹)	4.201	11.350	3.030
	β (mol.J ⁻¹) ²	7.48E-7	1.34E-7	1.913E-7
	E (J.mol ⁻¹)	817.297	1.928E3	1.62E3
Elovich	R^2	0.888	0.704	0.672
	q_m (mg.g ⁻¹)	1.221	11.179	0.778
	k_E (L.mg ⁻¹)	2.151	0.408	4.662
BET	R^2	0.944	0.744	0.800
	K	-0.393	-2.666	-5.252
	q_m (mg.g ⁻¹)	3.865	-27.442	0.573
	R^2	0.859	0.130	0.759

Le tableau précédent représente une synthèse des résultats des isothermes d'adsorption de RD 81, RT et VC. Les résultats du tableau (4.12) ont montré qu'il existe une grande convergence entre les résultats expérimentaux du processus d'adsorption des colorants et les résultats du modèle de Langmuir en raison du facteur de détermination élevé. Parmi eux, les hypothèses du modèle Langmuir sont vérifiées.

Pour le modèle de Langmuir Il y a une autre moyenne de validation et de convaincre l'adéquation du modèle, appelée « le facteur de séparation », représentée par la formule suivante [10] :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (4.21)$$

R_L est un paramètre adimensionnel utilisé pour expliquer la nature de l'isotherme de Langmuir. Le tableau (6.13) représente les valeurs de R_L et leurs explications :

Tableau 4.13 : Valeurs de R_L et leur description [10].

Valeurs	description
$R_L=0$	Adsorption irréversible
$0 < R_L < 1$	Adsorption favorable
$R_L=1$	Adsorption linéaire
$R_L > 1$	Adsorption non favorable

La figure ci-dessous représente les valeurs de R_L pour chaque système d'adsorption :

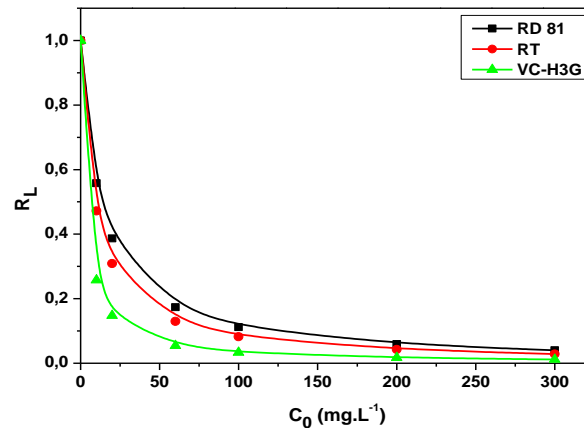


Figure 4.22: Variation de coefficient de séparation de l'adsorption (R_L) en fonction de la concentration initiale de : (a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

D'après la représentation graphique dans la figure (4.22), il a été remarqué que les valeurs du coefficient de séparation entre 0 et 1 sont inversement proportionnelles à l'augmentation des concentrations initiales des colorants de 10 à 300 mg/L. Donc, on peut dire que l'adsorption est favorable [221] pour adsorber les colorants RD81, RT et VC-H3G.

4.1.5 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a révélé l'intérêt de savoir quel est le type d'adsorption (physique ou chimique), la réalisabilité ou la spontanéité de l'adsorption, si le processus est exothermique ou endothermique, et le degré de désordre lors de la rétention des molécules d'adsorbats [208].

Pour comprendre le processus d'adsorption, il est essentiel de se pencher sur l'étude thermodynamique, en particulier pour identifier les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie et l'entropie. Pour mener à bien cette étude, il est nécessaire d'analyser l'équilibre d'adsorption à des températures différentes. La vérification de l'étude se fait en utilisant la formule suivante [222]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.23)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.24)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.25)$$

Avec : ΔG° (J.mol⁻¹) énergie de Gibbs ; ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) entropie ; ΔH° (J.mol⁻¹) enthalpie ; K_d (L.g⁻¹) constant d'équilibre thermodynamique.

ΔS° et ΔH° , peuvent être calculé par l'intersection et la pente des droites linéaires des tracés illustrées dans la figure (4.23) :

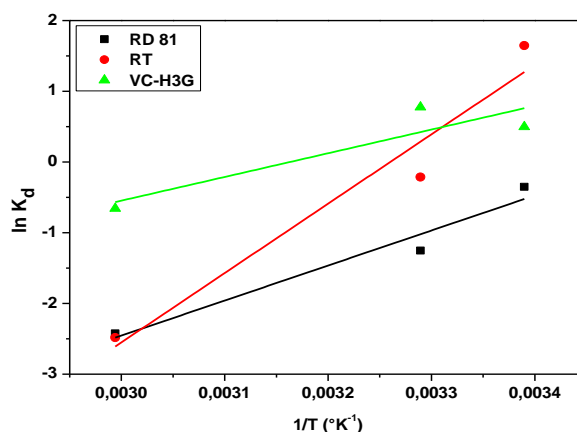


Figure 4.23: Représentations graphique de l'équation de Van't Hoff pour la bio-adsorption du RD 81, RT et VC-H3G.

Les résultats des paramètres thermodynamique ont été illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.14 : Paramètres thermodynamiques pour RD 81, RT et VC-H3G.

Colorant	T (°C)	Paramètres thermodynamique		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol. °K)
RD 81	22	1.32		
	31	2.62	-41.16	-0.144
	61	6.94		
RT	22	-3.122		
	31	-0.730	-81.518	-0.266
	61	7.242		
VC-H3G	22	-1.865		
	31	-1.072	-27.848	-0.088
	61	1.570		

Sur la base des résultats présentés dans le tableau (4.14), il est possible de comprendre le processus d'adsorption des trois colorants énergétiquement, donc les informations suivantes ont été obtenues :

- Les valeurs négatives de l'enthalpie pour le procédé d'adsorption de RD 81, RT et VC-H3G montrent que la réaction de fixation des colorants est de caractère exothermique [223].

- Les valeurs négatives de l'entropie du processus de fixation des colorants RD 81, RT et VC-H3G sur le bio-adsorbant « coquille de coque » confirment la diminution du désordre des molécules colorantes à l'interface solide-liquide au cours du procédé d'adsorption [223].
- L'énergie de Gibbs, c'est une moyenne de compréhension la nature du procédé d'adsorption. Généralement, le procédé de l'adsorption pour les colorants RT et VC-H3G dans la gamme de 22-31 °C est thermodynamiquement spontané ($\Delta G^\circ < 0$) [224]. Aussi, le procédé d'adsorption du colorant RD 81 sur les coquillages de coque est de caractère non spontané pour différentes températures (22 °C-61 °C). Pour la nature d'adsorption, la fixation des colorants RD 81, RT et VC-H3G sur les coquillages de coque a un caractère physique (physisorption) puisque les valeurs de l'énergie de Gibbs sont comprises entre (-20) et 40 kJ/mol [39-40].

4.1.6 Etude la sélectivité

Les eaux usées provenant de l'industrie textile contiennent de nombreux polluants, notamment des colorants de divers types et couleurs. Les études précédentes ont été basées sur l'analyse d'un seul colorant synthétique. Il était donc essentiel d'étudier l'élimination d'un mélange de différents colorants et de produire un rejet synthétique dans le laboratoire. Pour essayer d'approcher a un rejet réel de l'industrie textile.

Le problème de la sélectivité se pose dans la manière dont un nombre important de colorants sont adsorbés à de faibles concentrations. Cette partie de la thèse a pour objectif d'étudier l'élimination des colorants RD 81, RT et VC seuls (système mono-soluté) et en mélange (système binaire).

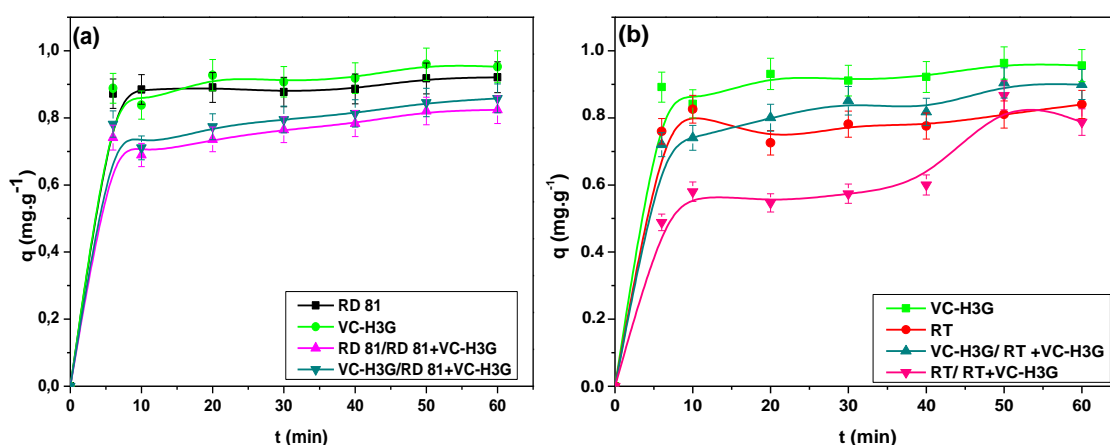


Figure 4.24: Affinité des colorants RD 81, RT et du VC-H3G vis-à-vis du bio-adsorbant CC ; en systèmes : individuels et en mélanges (a) (RD 81 + VC-H3G) et (b) (VC-H3G +

RT) ; Conditions : $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$.

La figure (4.24) montre le comportement du RD 81, RT et VC-H3G dans un système mono-soluté et multi-soluté par rapport à CC. La cinétique d'adsorption de ces trois colorants montre des courbes presque similaires caractérisées par deux étapes, la première étape est rapide et la seconde est lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, mais avec des capacités différentes. Pour les deux systèmes binaire (RD 81 +VC-H3G) et (RT + VC-H3G), on remarque qu'il y a une diminution de la capacité à retenir les deux colorants après leur compétition pour occuper les sites actifs à la surface du bio-adsorbant.

a. Sélectivité de système binaire (RD 81 + VC-H3G) et (RT + VC-H3G)

La sélectivité joue un rôle clé dans la détection du comportement des polluants (RD 81, RT et VC-H3G) à la surface du bio-adsorbant. Dans un système binaire, elle est évaluée à l'aide des expressions suivantes[227] :

$$A_r = \frac{[q_t]_b}{[q_s]_s} \quad (4.26)$$

Avec : $[q_t]_s$, $[q_t]_b$ la capacité d'adsorption de polluant (P) dans un système mono-soluté et multi-soluté (système binaire).

$$S = \frac{(A_r)_{P1}}{(A_r)_{P2}} \quad (4.27)$$

Les résultats relatifs à la sélectivité et à l'adsorption relative sont illustrés dans les figures (4.25) et (4.26), respectivement.

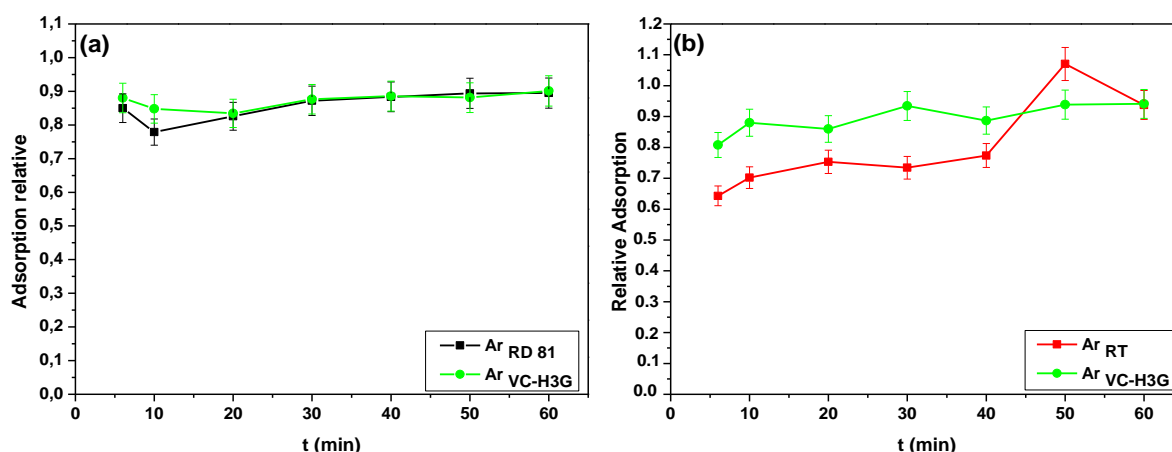


Figure 4.25: Représentations de l'adsorption relative des systèmes binaires : (a) (RD 81 + VC-H3G) et (b) (RT + VC-H3G) ; Conditions : $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=300 \text{ tpm}$, $r = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$.

D'après la figure (4.25a), il est remarqué que l'adsorption relative du colorant RD 81 et du VC-H3G diminue progressivement avant 20 min. Après ce temps, un palier de

stabilisation est remarquable jusqu'à 60 min. La diminution de l'adsorption relative des deux colorants est reliée à la diminution de la capacité d'adsorption des colorants dans le système binaire.

La figure (4.25b) montre que l'adsorption relative du colorant VC-H3G est plus stable lors du processus d'adsorption. En comparaison avec le processus d'adsorption du colorant RT, il y a une augmentation puis une diminution de l'adsorption, ce qui suggère que le processus d'adsorption du colorant RT est influencé par la présence du colorant VC-H3G dans le mélange.

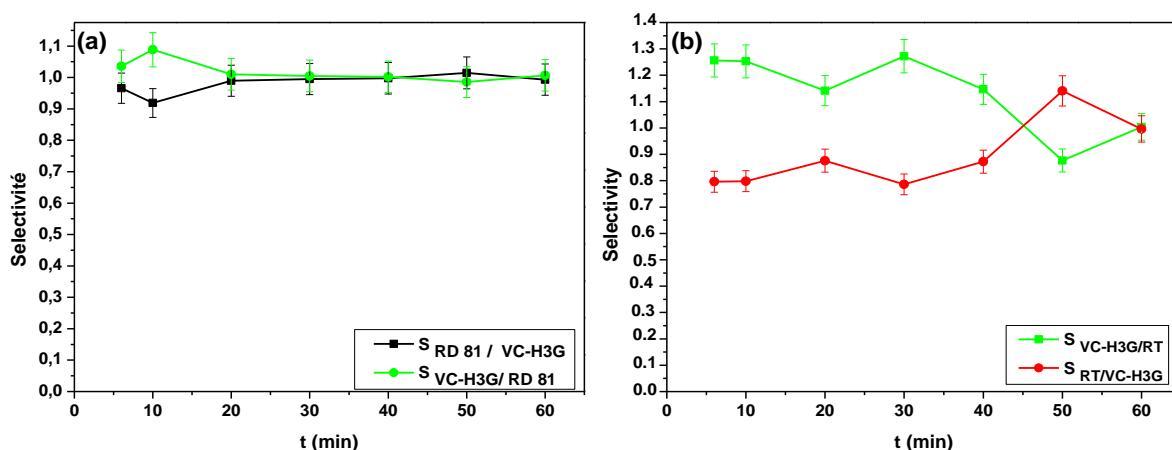


Figure 4.26: Sélectivité d'adsorption dans les systèmes : (a) (RD 81+ VC-H3G) et (b) (RT + VC-H3G) : $C_0=10\text{ mg.L}^{-1}$, $V=300\text{ tpm}$, $r = 10\text{ g.L}^{-1}$, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.04$.

Concernant la sélectivité du système (RD 81/VC-H3G), la figure (4.26a) ci-dessus montre que le colorant VC-H3G est plus sélectif que le RD 81 jusqu'au temps de 20 min, puis les courbes présentent un palier de stabilisation de l'adsorption relative, ce qui indique que les deux colorants sont adsorbés en même capacité d'adsorption. En général, le temps pendant lequel le colorant VC-H3G est plus sélectif est très court par rapport à la durée d'adsorption qui est estimée à 60 minutes, ce qui nous permet de conclure que le colorant RD 81 est plus sélectif lors du processus d'adsorption.

Pour le système (RT + VC-H3G), la figure (4.26b) montre qu'il y a trois étapes, qui sont les suivantes : Pour un ($t < 45\text{ min}$), le colorant VC-H3G a été plus sélectif par rapport au RT. C'est-à-dire que la capacité d'adsorption du RT est plus grande que la capacité d'adsorption du VC dans le système mono-soluté et dans le mélange binaire ; à l'instant 45 min, les deux colorants sont co-sélectionnés, ce qui signifie que l'adsorbant les adsorbe ensemble en même temps. Après 45 minutes, le colorant RT devient plus sélectif que le colorant VC-H3G par le bio-adsorbant coquille de coque.

À la fin de cette partie, nous avons conclu que la bio-adsorbant coquille de coque est

un biomatériau sélectif, capable de le valoriser et de l'appliquer pour éliminer certains colorants en mélange à l'échelle industrielle.

b. Sélectivité par le critère de masse Molaire

Certains chercheurs pensent, grâce à des études précédentes, que la sélectivité des adsorbants peut être déterminée par la masse molaire : ils considèrent que plus la masse molaire du colorant est grande, plus ses molécules sont lourdes, et donc plus ils sont difficile à diffuser et à adsorber, et vice versa [175]. À travers cette définition, on retrouve que : VC-H3G (indéfinie probable 1837.7g/mol) > RD 81 (676 g/mol) > RT (518.351 g/mol). Selon les masses molaires des colorants étudiés, nous constatons que la masse atomique du colorant RT est la plus faible, et donc ce dernier est le plus sélectif et le plus adsorbé par CC dans les conditions normales, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux (figure 4.1). Cette définition est vérifiée dans cette étude.

4.2 Modélisation et optimisation du processus de la bio-adsorption par plan d'expérience Box Behnken

Cette partie représente la partie de la modélisation-optimisation de la bio-adsorption en batch des colorants de textile en appliquant les plans d'expérience en utilisant le logiciel (MINITAB version 16), pour comparer les résultats expérimentaux et les résultats de l'optimisation. De plus, nous avons testé et analysé les résultats obtenus par diverses analyses telles que les analyses statistiques, graphiques et l'utilisation de modèles mathématiques pour l'optimisation. Cette partie comprend les parties :

- Étude de la bio-adsorption du colorant Rouge direct 81 ;
- Étude de la sélectivité des colorants de textile.

4.2.1 Étude de la bio-adsorption de colorant Rouge direct 81

a. Domaine d'étude

La littérature affirme que la concentration (X1), la masse de bio-adsorbant (X2) et le pH (X3) sont essentiels pour l'étude de la bio-adsorption des colorants. En se basant sur cette confirmation, une étude a été portée sur l'effet de ces facteurs sur le pourcentage d'élimination du colorant RD 81. Le tableau (4.15) donne un aperçu des variables et de leurs domaines d'étude en termes codés et réels.

Tableau 4.15: Facteurs et le domaine d'études de bio-adsorption du RD 81 sur CC (T=22°C).

Variable	Domaine d'étude			Codé↔Réel
	-1	0	+1	
X1 : Concentration (mg/L)	10	55	100	X1= (C ₀ -55)/45
X2 : masse de bio-adsorbant (g)	0.3	0.9	1.5	X2= (m-0.9)/0.6
X3 : pH	2	7	12	X3= (pH-7)/5

b. Conception du plan Box-Behnken

Le plan Box-Behnken a été mis en œuvre pour représenter et optimiser le processus de bio-adsorption du colorant RD 81. Ce plan est simplifié pour offrir les conditions expérimentales les plus favorables pour une élimination efficace du colorant RD 81. Le nombre total d'essais par le plan Box-Behnken (15 essais) équivaut à 12 essais pour un plan factoriel complet. Les trois essais restants sont des essais au centre, comme le montre le tableau (4.16).

Tableau 4.16: Matrice de conception du plan Box Behnken du bio-adsorption de RD 81 sur CC.

Exp	Valeurs codées			Valeurs Réels			R (%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	C ₀ (mg/L)	m (g)	pH	Expérimental	Prédit
1	-1	-1	0	10	0.3	7	61.77	63.75
2	+1	-1	0	100	0.3	7	21.61	24.31
3	-1	+1	0	10	1.5	7	90.19	87.49
4	+1	+1	0	100	1.5	7	69.74	67.77
5	-1	0	-1	10	0.9	2	93.17	94.00
6	+1	0	-1	100	0.9	2	52.15	52.25
7	-1	0	+1	10	0.9	12	27.33	27.23
8	+1	0	+1	100	0.9	12	10.65	9.82
9	0	-1	-1	55	0.3	2	56.31	53.50
10	0	+1	-1	55	1.5	2	90.05	91.92
11	0	-1	+1	55	0.3	12	5.59	3.72
12	0	+1	+1	55	1.5	12	29.62	32.50
13	0	0	0	55	0.9	7	58.39	58.39
14	0	0	0	55	0.9	7	58.39	58.39
15	0	0	0	55	0.9	7	58.39	58.39

En se référant au tableau (4.16), il a été observé une grande convergence entre les réponses expérimentales et les prédictions par le plan. Aussi, la représentation graphique de $R_{\text{exp}} (\%) = f (R_{\text{pred}} (\%))$, confirme cette convergence avec un coefficient de

détermination égal à 99.58%.

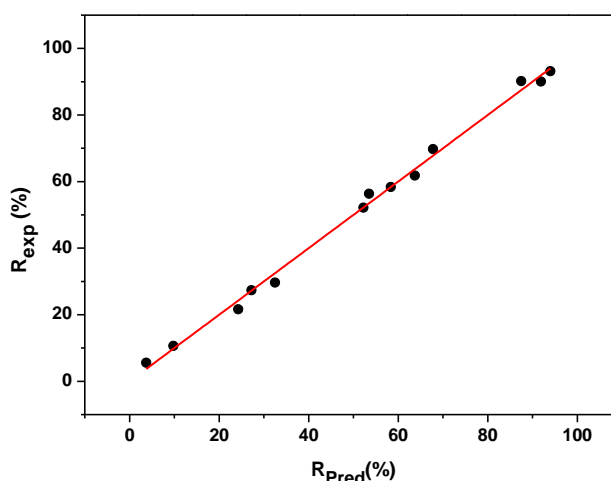


Figure 4.27: Représentation graphique $R_{exp} (\%) = f [R_{pred} (\%)]$.

c. Modèle mathématique

L'expression polynomiale codée qui représente le processus de bio-adsorption de colorant RD 81, est la suivante :

$$Y = R(\%) = 58.39 - 14.79 X_1 + 16.80 X_2 - 27.30 X_3 + 1.43 X_1^2 + 1.01 X_2^2 - 13.99 X_3^2 + 4.93 X_1 X_2 + 6.06 X_1 X_3 - 2.41 X_2 X_3 \quad (4.28)$$

Avec X_1 , X_2 , X_3 : facteurs de concentration initiale, masse de bio-adsorbent et le pH.

d. Analyse statistique et validation du modèle

Les analyses d'adéquation et de signification des modèles empiriques peuvent être réalisées grâce à l'analyse de variance (ANOVA). Le tableau (4.17) regroupe tous les paramètres statistiques.

Tableau 4.17: Analyse la variance (ANOVA) de modèle de bio-adsorption de RD 81

Source	DDL	Sommes des carres	Carres moyens	F	P
$R^2 = 99.57\%$; $R^2_{(adj)} = 98.81\%$					
Régression	9	11001.5	1222.39	130.16 ^a	0.000
Linéaire	3	9972.1	190.35	20.27	0.003
X_1 (concentration initiale)	1	1749.7	418.52	44.56	0.001
X_2 (masse de l'adsorbant)	1	2255.2	36.34	3.87	0.106
X_3 (pH)	1	5967,2	20.57	2.19	0,199

Carré	3	760.6	253.54	27.00	0.002
X₁²	1	20.9	7.60	0.81	0.409
X₂²	1	16.1	3.71	0.40	0.557
X₃²	1	723.7	723.69	77.06	0.000
Interaction	3	268.8	89.60	9.54	0.016
X₁×X₂	1	97.1	97.12	10.34	0.024
X₁×X₃	1	148.1	148.11	15.77	0.011
X₂×X₃	1	23.6	23.57	2.51	0.174
Erreur résiduelle	5	47	9.39		
Manqué d'adéquation	3	47	15.65		
Erreur pure	2	0.00	0.0		
Totale	14	11048.5			

^a Adéquat: $F > 3.48$, ^b Inadequate : $F < 3.48$

➤ Test de Fischer-Snedecor

Le test de Fisher est essentiel pour vérifier l'adéquation du modèle empirique. En se basant sur ce test, il est possible de dire que la régression est valide si la valeur F du système étudié est supérieure à la valeur F_{crit} .

Selon le tableau (4.17), la valeur F du modèle étudié est plus élevée que la valeur critique $F(9, 5, 0.05) = 3.48$ ($p = 0.05$). Il semble que le modèle soit plus approprié pour présenter le phénomène de bio-adsorption du colorant RD 81 sur les coquilles de coque.

➤ Test de Student

Le test de Student permet de vérifier si les coefficients du modèle empirique sont significatifs. Le coefficient est significatif lorsque ($|t_i| > t_{crit}$) et ($p < 0.05$). Le système étudié présente une valeur critique $t_{crit}(0.05, 5) = 2.57$.

D'après le tableau (4.18), les coefficients : $a_1, a_2, a_3, a_{33}, a_{12}, a_{13}$ sont significatifs en respectant les critères de ($|t_i| > t_{crit}$) et ($P < 0,05$).

Tableau 4.18: Application du teste Student sur le modèle de bio-adsorption de RD 81 sur CC.

Coefficients	t	p	
a₀	58.39	33.001	0.000
a₁	14.7888	-13.649	0.000
a₂	16.7988	15.496	0.000
a₃	27.3025	-25.206	0.000
a₁₁	1.42625	0.900	0.409

a₂₂	1.01125	0.629	0.557
a₃₃	13.9912	-8.778	0.000
a₁₂	4.92750	3.216	0.024
a₁₃	6.065	3.971	0.011
a₂₃	2.41	-1584	0.174

e. Analyse graphique du modèle

Cette analyse illustre visuellement l'effet des facteurs sur le pourcentage d'élimination. Les surfaces et les contours des réponses des facteurs, tels que la concentration initiale du colorant, la masse de bio-adsorbant et le pH, sont représentés dans la figure (4.28). Selon la figure ci-dessous, nous remarquons les points suivants :

- Les graphes de surface et contours de la figure (4.28a) montrent un rendement maximal ($R(\%) > 80$) pour une concentration initiale du colorant minimale (10 mg/L), une masse de bio-adsorption maximale (1.5g) et un pH neutre ($pH = 7$) ;
- Les graphes de surface et des contours de la figure (4.28b) indiquant le pourcentage d'élimination du colorant RD 81 sont supérieurs à 80% dans les conditions suivantes : $C_0 = 10$ mg/L, milieu très acide ($pH = 2$), la masse de bio-adsorbant égale 0.9 g.
- Comme il était observé dans la figure (4.28c), le rendement augmente lorsque la dose de bio-adsorbant augmente et le pH diminue, donc pour un rendement maximal, le milieu doit être très acide ($pH = 2$), avoir une masse de bio-adsorbant maximale (1.5 g) avec une faible concentration de RD 81 (10 mg/L).

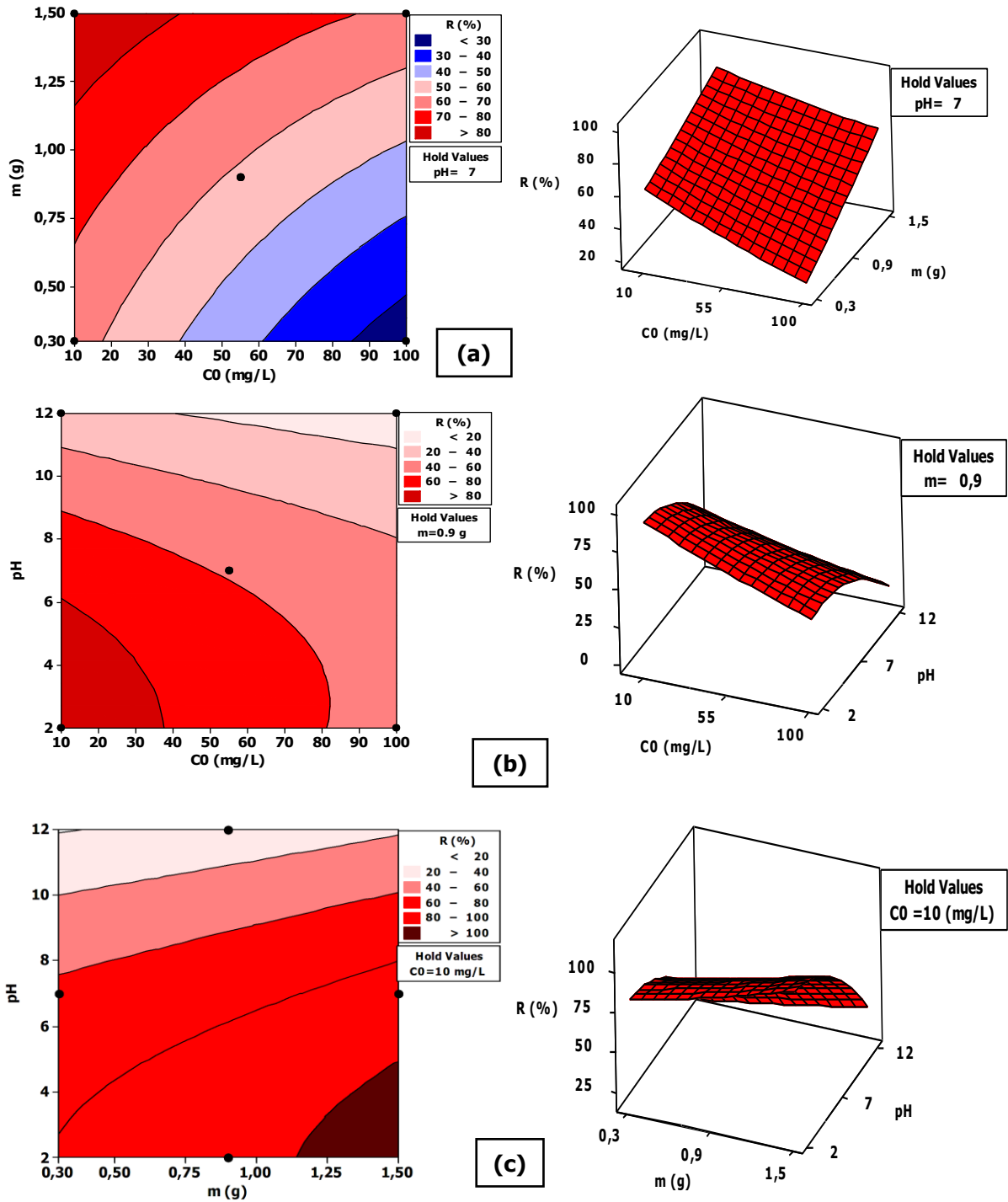


Figure 4.28: Surfaces et contours de réponses :(a) masse de bio-adsorbant-concentration initiale, (b) pH-concentration initiale et (c) pH- masse de bio-adsorbant.

f. Optimisation

Le logiciel MINITAB version 16 a été appliqué pour optimiser numériquement en utilisant le modèle empirique, comme le montre la figure ci-dessous :

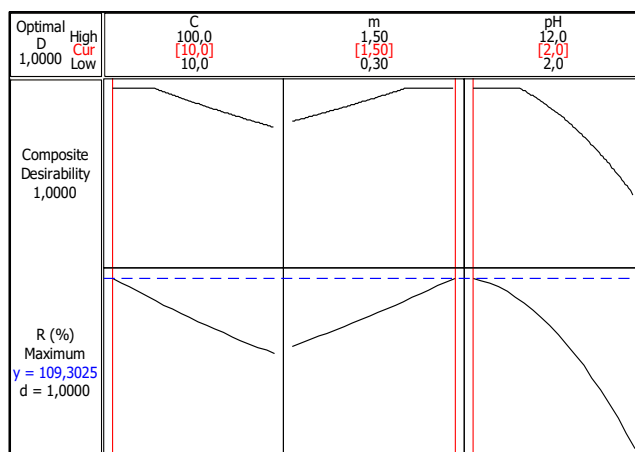


Figure 4.29: Optimisation du processus de bio-adsorption du RD 81 sur CC.

L’optimisation du processus de bio-adsorption du colorant RD 81 par plan Box-Behnken donne un rendement très satisfaisant supérieur à 100 % dans les conditions opératoires optimales suivantes : $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $m=1.5 \text{ g}$ et $\text{pH} = 2$.

Tableau 4.19: Comparaison entre les résultats optimale expérimentale et prédit par le modèle

Paramètres optimaux prédite				Paramètres optimaux expérimentales			
C_0 (mg/L)	m (g)	pH	R (%)	C_0 (mg/L)	m (g)	pH	R (%)
10	1.5	2	109.30	10	1.5	2	93

D’après le tableau (4.19), il est bien marqué qu’il y a une convergence entre les résultats expérimentaux et les résultats d’optimisation. Aussi, l’application de l’expérience donne un pourcentage d’élimination de colorant RD 81 satisfait égal à 93 %.



Figure 4.30: Expérience de bio-adsorption du colorant RD 81 avec les conditions optimale : $C_0=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=2$, $m=1.5$, $t =60 \text{ min}$, $T=22^\circ\text{C}$.

4.2.2 Etude de la sélectivité des colorants de textile Par plan Box Behnken

a. Critère de sélection et domaine d'étude

Dans cette section, un test a été réalisé pour suivre la variation du pourcentage d'élimination des colorants en fonction des facteurs illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 4.20: Facteurs et domaine d'étude de bio-adsorption sélective sur CC (T=22°C, pH_{RD 81, RT, VC-H3G}=6.04).

Variable	Domaine d'étude		
	-1	0	+1
X1 : Temps de contact (min)	30	45	60
X2 : masse de bio-adsorbant (g)	0.3	0.9	1.5
X3 : Type du colorant	RD 81	RT	VC-H3G

b. Conception du plan Box Behnken

La matrice du plan Box-Behnken pour 3 facteurs a été réalisée et présentée dans le tableau (4.21) suivant :

Tableau 4.21: Matrice de conception le plan Box Behnken du bioadsorption de RD 81, RT et VC-H3G sur CC.

Expérience	Valeurs codées			Valeurs Réels			R(%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	t _{contact} (min)	m (g)	Type de colorant	Exp	Prédit
1	-1	-1	0	30	0.3	RT	64.69	64.01
2	+1	-1	0	60	0.3	RT	86.97	81.48
3	-1	+1	0	30	1.5	RT	95.00	87.49
4	+1	+1	0	60	1.5	RT	100	100.49
5	-1	0	-1	30	0.9	RD 81	87.57	89.22
6	+1	0	-1	60	0.9	RD 81	88.85	95.31
7	-1	0	+1	30	0.9	VC-H3G	77.19	70.73
8	+1	0	+1	60	0.9	VC-H3G	83.93	82.28
9	0	-1	-1	45	0.3	RD 81	71.44	70.47
10	0	+1	-1	45	1.5	RD 81	92.42	85.28
11	0	-1	+1	45	0.3	VC-H3G	34.53	41.67
12	0	+1	+1	45	1.5	VC-H3G	81.58	82.55
13	0	0	0	45	0.9	RT	91.44	91.44
14	0	0	0	45	0.9	RT	91.44	91.44
15	0	0	0	45	0.9	RT	91.44	91.44

c. Modèle mathématique

L'équation polynomiale codée qui représente le processus de bio-adsorption du RD

81, RT et VC-H3G c'est :

$$Y = R(\%) = 91.44 + 4.41 X_1 + 13.92 X_2 - 87.88 X_3 + 4.81 X_1^2 - 9.58 X_2^2 - 11.86 X_3^2 - 4.32 X_1 X_2 + 1.36 X_1 X_3 + 6.52 X_2 X_3 \quad (4.29)$$

Avec X_1 , X_2 , X_3 : facteurs de temps de contact, masse de bio-adsorbent et le type de colorant.

d. Analyse statistique de modèle

➤ Test de Fischer-Snedecor

La validation du modèle a été justifiée par l'analyse de variance, comme le montre le tableau (4.22).

Tableau 4.22: Analyse la variance (ANOVA) de modèle de bio-adsorption de RD 81, RT et VC-H3G sue CC.

Source	DDL	Sommes des carres	Carres moyens	F	P
R²=93.05 %; R_{adj}²=80.54%					
Régression	9	3404.15	378.24	7.44 ^a	0.020
Linéaire	3	2203.08	734.36	14.44	0.007
X₁ (temps de contact)	1	155.76	155.76	3.06	0.140
X₂ (masse de l'adsorbant)	1	1550.41	1550.41	30.50	0.003
X₃ (type de colorant)	1	496.91	496.91	9.77	0.026
Carré	3	949.06	316.35	6.22	0.038
X₁²	1	150.10	85.38	1.68	0.252
X₂²	1	279.27	339.13	6.67	0.049
X₃²	1	519.69	519.69	10.22	0.024
Interaction	3	252.01	84.00	1.65	0.291
X₁×X₂	1	74.65	74.65	1.47	0.280
X₁×X₃	1	7.45	7.45	0,15	0.718
X₂×X₃	1	169,91	169,91	3,34	0.127
Erreur Residuelle	5	254,19	50,84		
Lack-of-Fit	3	254,19	84,73	*	*
Erreur pure	2	0,00	0,00		
Totale	14	3658,35			

^a Adéquat: F>3.48, ^b Inadequate : F<3.48

➤ Test de Student

La signification des coefficients du modèle empirique de la bio-adsorption sélective des colorants est illustrée dans le tableau (4.23) :

Tableau 4.23: Application le test Student sur le modèle de bio- adsorption sélective de RD 81, RT et VC-H3G sur CC.

	Coefficients	t	p
a0	91.440	22.213 ^a	0.000
a1	4.413	1.750	0.140
a2	13.921	5.522 ^a	0.003
a3	-7.881	-3.126 ^a	0.026
a11	4.809	1.296	0.252
a22	-9.584	-2.583 ^a	0.049
a33	-11.864	-3.197 ^a	0.024
a12	-4.320	-1.212	0.280
a13	1.365	0.383	0.718
a23	6.517	1.828	0.127

^a Signifiant : $|t_i| > 2.37$; ^b Insignifiant : $|t_i| < 2.37$

e. Analyse graphique de modèle

Les figures (4.31), (4.32) et (4.33) donnent des visions sur l'influence des facteurs : temps de contact (0-60 min), masse de bio-adsorbant (0.3-1.5 g) et type de colorant (RD 81-RT-VC-H3G).

Pour la figure (4.31a), il est noté que le pourcentage d'élimination du colorant RD 81 est maximal ($R(\%) > 95$) lorsque la masse de bio-adsorbant est maximale (1.5g) et le temps de contact soit 30 ou 60 min. D'autre part, le pourcentage d'élimination du colorant RT est maximal par rapport au RD 81 lorsque la masse de bio-adsorbant est égale à 1.5 g et au temps de contact (30 ou 60 min), comme l'illustre la figure (6.31b). En outre, le pourcentage d'élimination du colorant VC-H3G est minimal ($R(\%) > 80$) par rapport aux deux autres colorants de textile RD 81 et RT dans les mêmes conditions de masse de bio-adsorbant (1.5 g) et de temps de contact (30-60 min), comme mentionné dans la figure (6.31c).

Les figures (4.32a), (4.32b) et (4.32c) montrent que la gamme de masse du bio-adsorbant 0.9 - 1.5g, capable d'éliminer efficacement les colorants (RD 81, RT et VC-H3G), principalement le RT, avec un rendement de ($R(\%) > 100$) et un temps de contact de 60 min pour une masse du bio-adsorbant de 0.9 g. Aussi, un même rendement a été observé pour une masse du bio-adsorbant de 1.5 g avec un temps de contact de 30 et 60

min.

Les représentations de surfaces et les contours qui sont illustrés dans la figure (4.33) montrent que les pourcentages d'élimination des colorants RD 81, RT et VC-H3G sont maximaux lorsque la masse du bio-adsorbant est maximale (1.5 g) avec un temps de contact de 30 min ou 60 min. D'un autre côté, le pourcentage maximal d'élimination a été observé pour le colorant RT par rapport aux deux autres colorants.

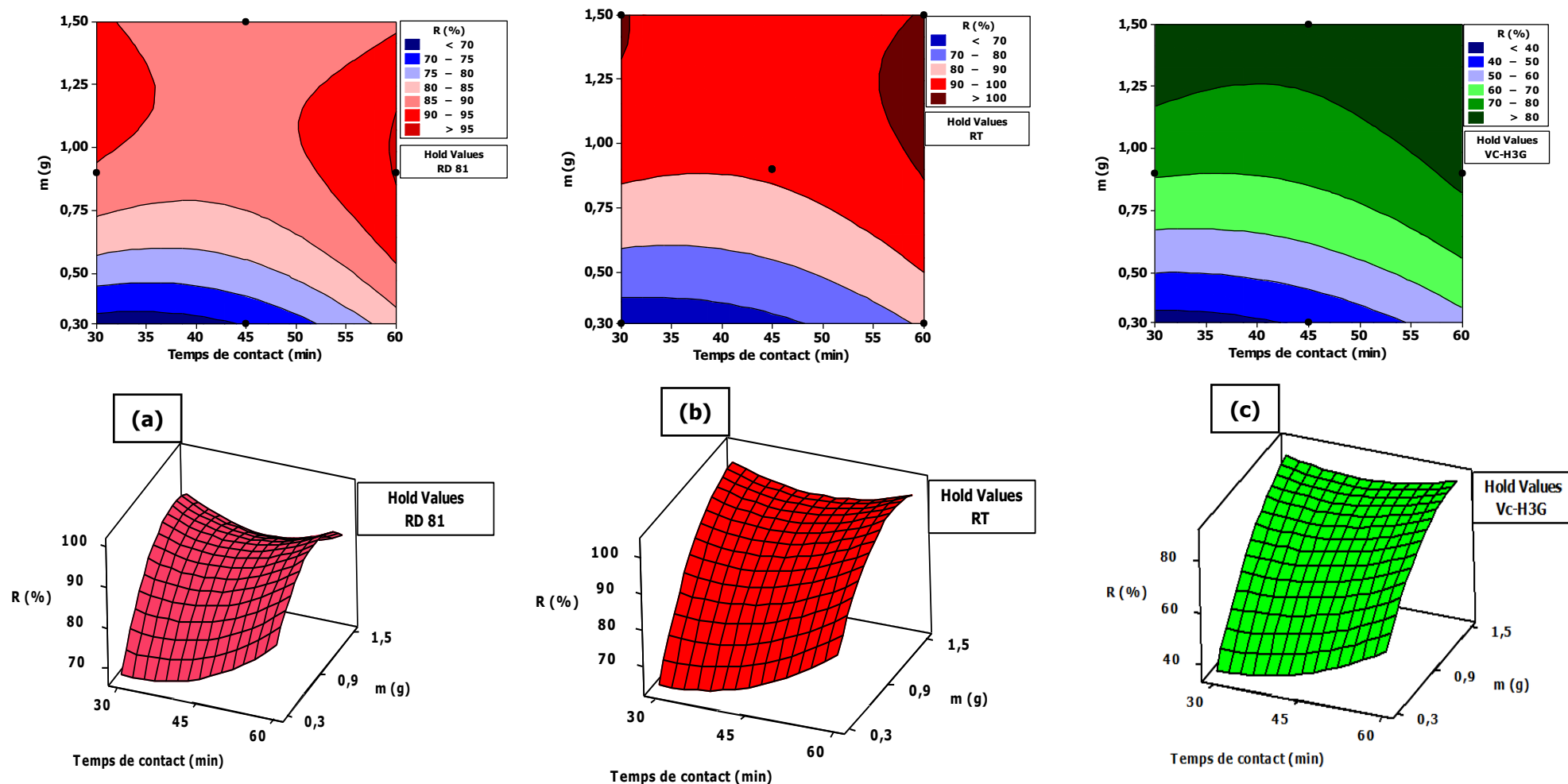


Figure 4.31: Représentation graphiques des surfaces de réponse et des courbes de contour illustrant l’effet de la masse de bio-adsorbant et du temps de contact sur le pourcentage d’élimination, en fonction du type de colorant:(a) RD 81, (b) RT et (c) VC-H3G.

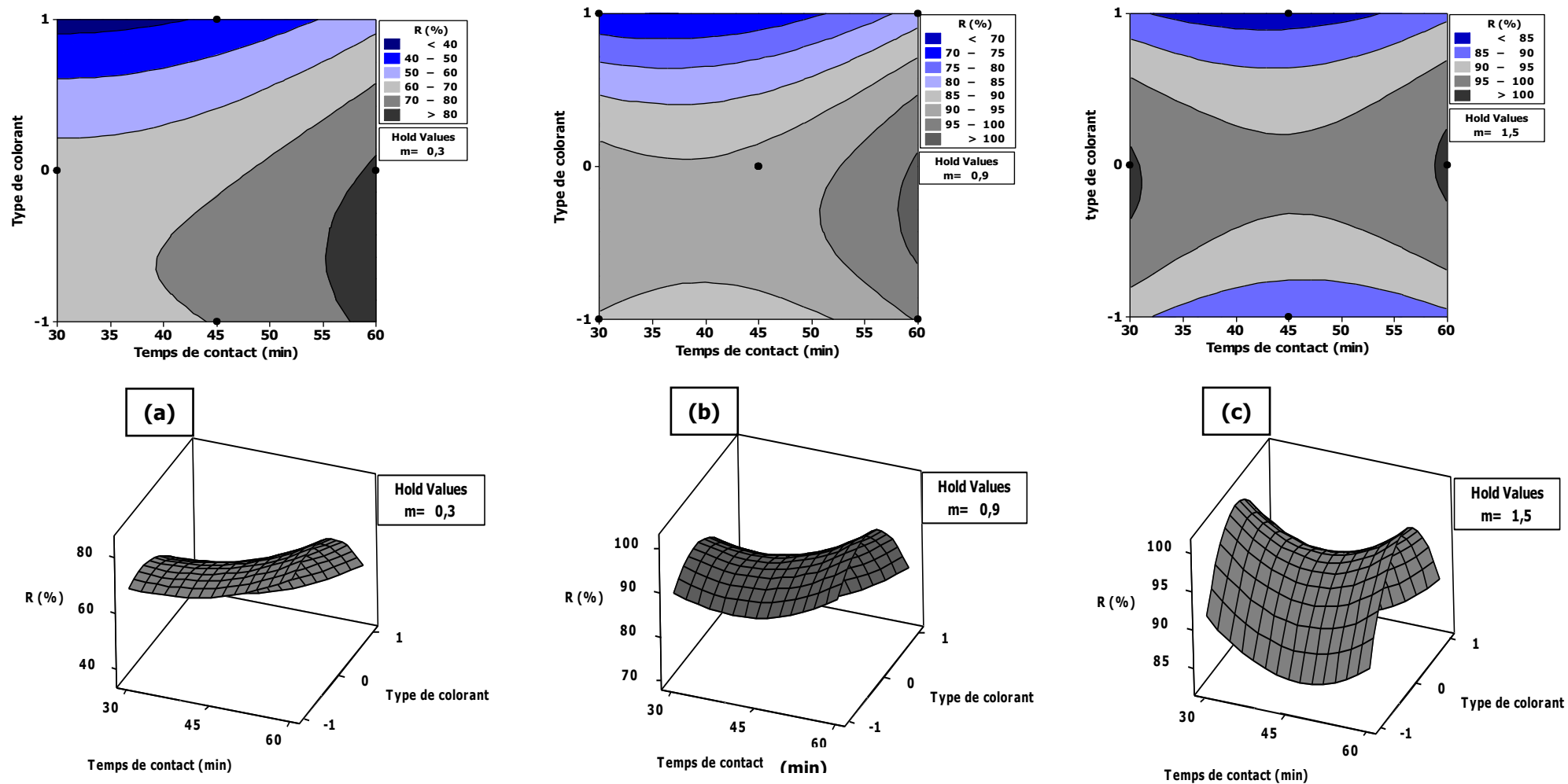


Figure 4.32: Représentation graphiques des surfaces de réponse et des courbes de contour illustrant l'effet du type de colorant et du temps de contact sur le pourcentage d'élimination, en fonction de la masse de bio-adsorbant:(a) m=0.3 g, (b) m=0.9 g et (c) m=1.5g.

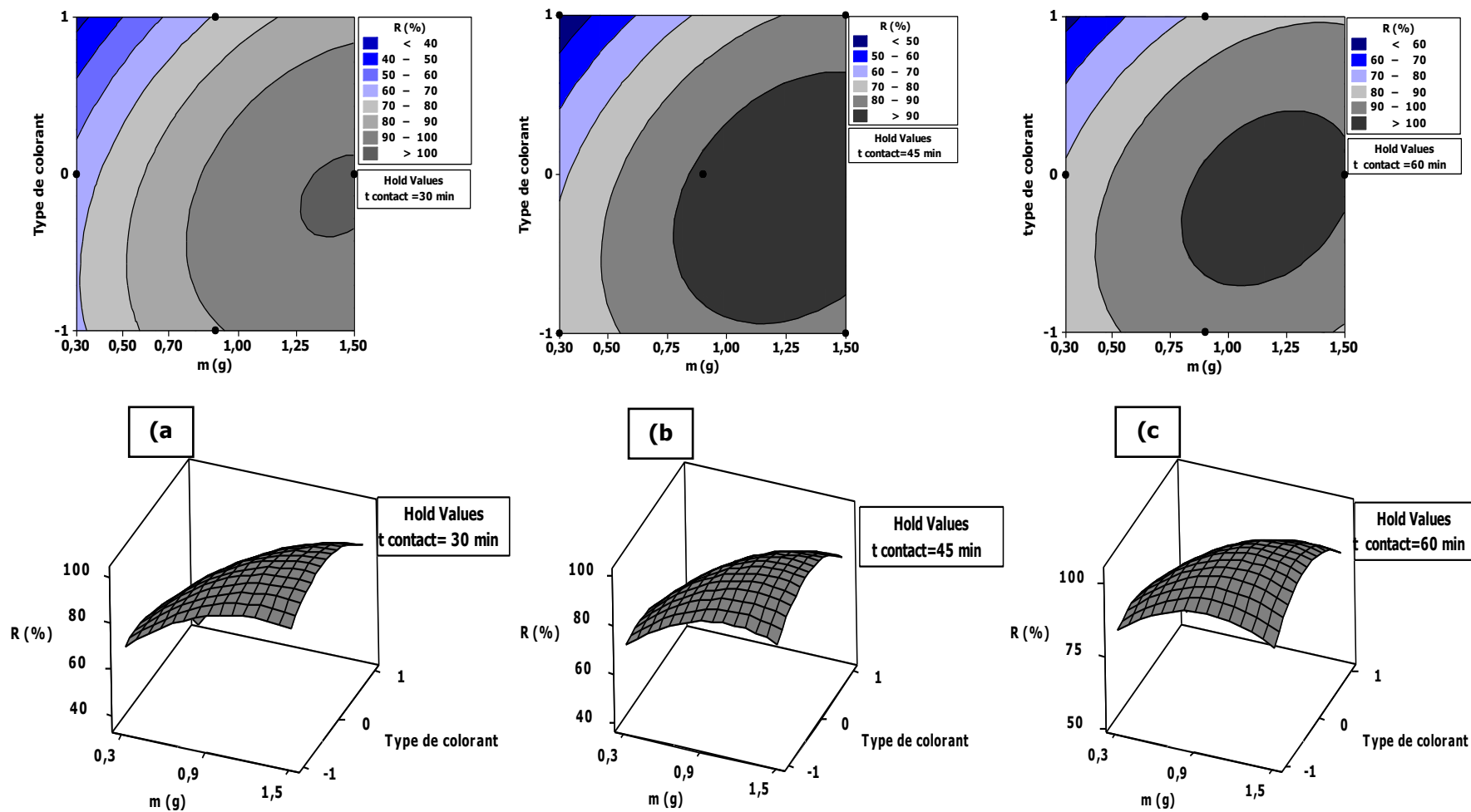


Figure 4.33: Représentation graphiques des surfaces de réponse et des courbes de contour illustrant l'effet de la masse de bio-adsorbant et du type de colorant sur le pourcentage d'élimination, en fonction du temps de contact:(a) 30 min , (b) 45 min et (c) 60 min.

f. Optimisation

Les résultats de l’optimisateur du logiciel en appliquant le modèle quadratique du processus d’adsorption sélective des colorants de textile : RD 81, RT et VC-H3G sont présentés dans les figures et le tableau ci-dessous :

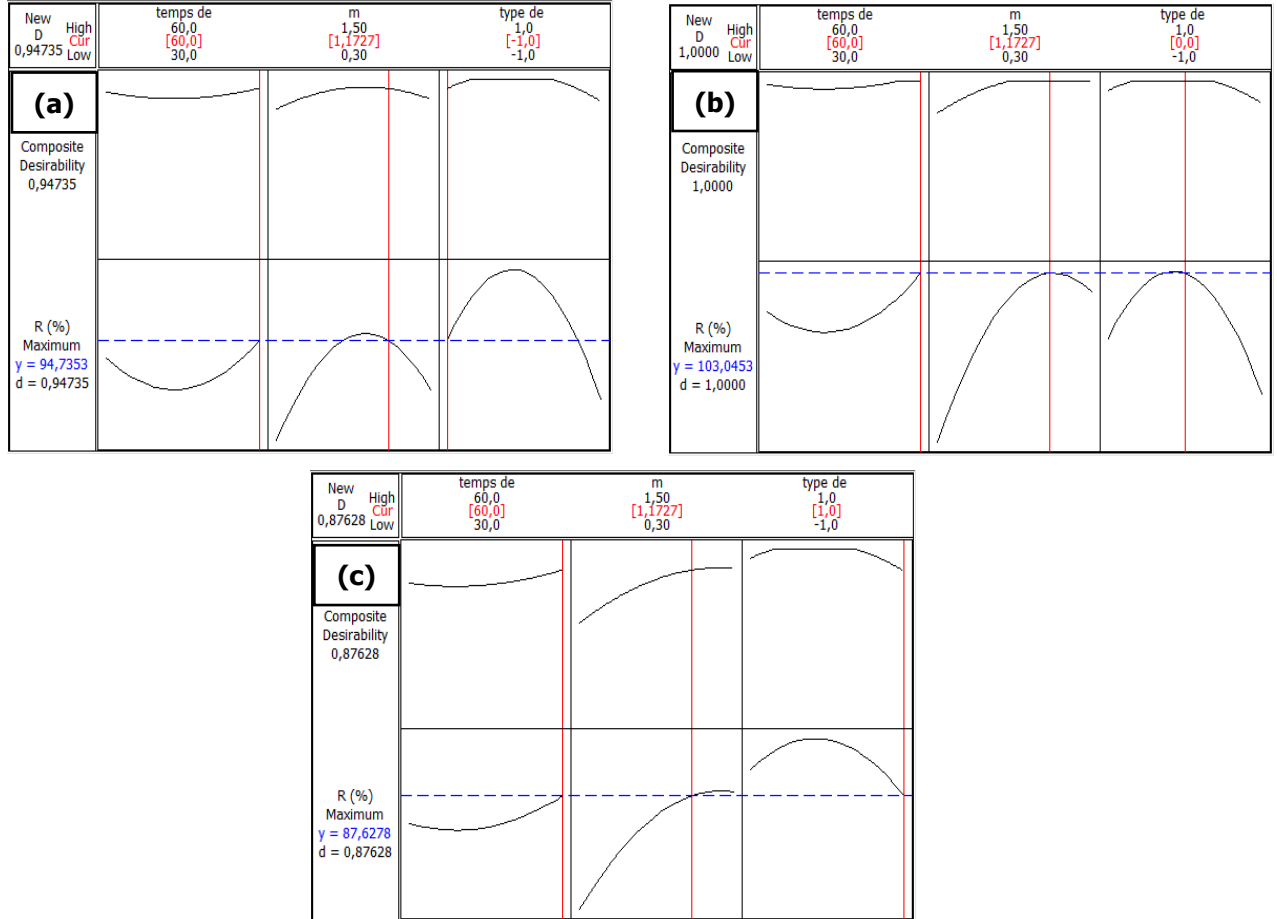


Figure 4.34: Optimisation du processus de bio-adsorption des colorants RD81, RT et VC-H3G

Tableau 4.24: Données d’optimisation du processus de bio-adsorption sélective des colorants RD81, RT et VC-H3G.

Résultats optimaux prédite					Résultats optimaux expérimentaux			
t _{contact} (min)	m (g)	Type de colorant	R (%)	Désirabilité	t _{contact} (min)	m (g)	Type de colorant	R (%)
60	1.17	RD 81	94.74	0.94	60	1.17	RD 81	90.39
60	1.17	RT	103.0	1	60	1.17	RT	94.79
60	1.17	VC-H3G	87.63	0.88	60	1.17	VC-H3G	79.28

D’après le tableau (6.24), d’une part, le rendement maximal pour les trois colorants est obtenu lorsque la masse de bio-adsorbant égale 1.17 g avec un temps de contact égal à 60 min. D’autre part, le colorant RT est le plus adsorbé par rapport aux RD 81 et VC-H3G.

De plus, les résultats expérimentaux donnent des pourcentages d'élimination satisfaisants avec une convergence remarquable entre les pourcentages d'éliminations expérimentaux et prédits.



Figure 4.35: Tests expérimentaux de bio-adsorption des colorants RD81, RT et VC-H3G dans les conditions optimales : $C_0=10$ mg/L, $pH=6.04$, $m=1.17$ g, $t=60$ min, $T=22^\circ C$.

g. Etude de la sélectivité

Cette section consiste à étudier les effets du temps de contact et de la masse du bio-adsorbant par modélisation et optimisation du modèle quadratique par le plan de surface Box-Behnken. Comme il est illustré dans les figures (4.36) et (4.37) :

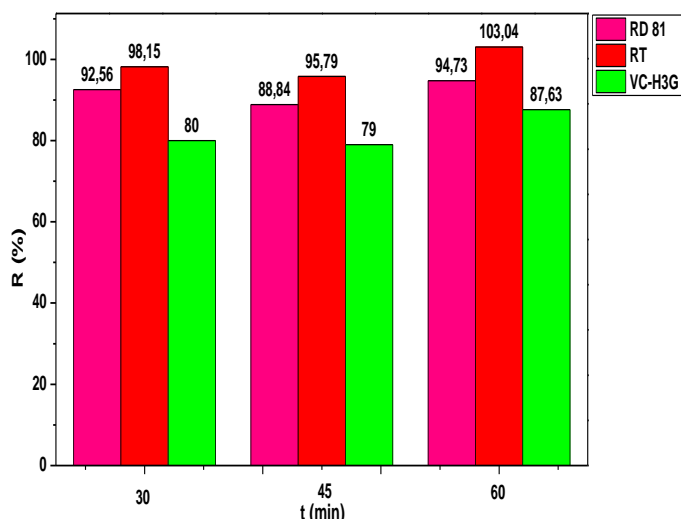


Figure 4.36: Résultats de la modélisation de l'effet du temps de contact sur la sélectivité des colorants RD 81, RT et VC-H3G ($T = 22^\circ C$, $m=1.17g$, pH RD 81, RT, VC-H3G= 6.04 , C_0 RD 81, RT, VC-H3G = 10 mg/L).

Comme il est mentionné dans la figure (4.36), le colorant RT est plus sélectif que le RD 81 et le VC-H3G dans toute la gamme du temps de contact.

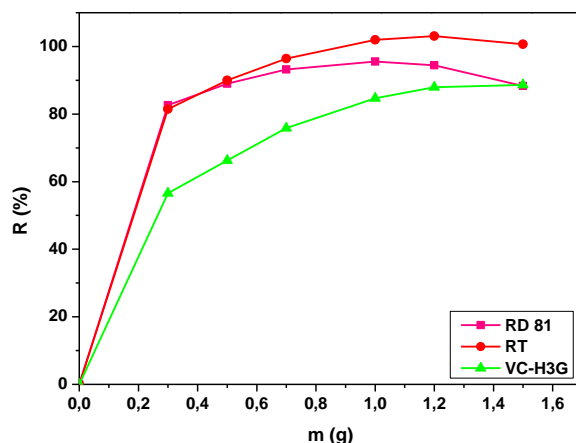


Figure 4.37: Modélisation de l'effet de la masse du bio-adsorbant sur la sélectivité des colorants RD 81, RT et VC-H3G ($T=22^{\circ}\text{C}$, $m=1.17\text{g}$, $\text{pH}_{\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=6.04$, $C_{0\text{RD 81, RT, VC-H3G}}=10\text{ mg/L}$).

La figure (4.37) montre clairement la grande affinité du CC envers le RT par rapport aux autres colorants étudiés : il est le plus sélectif. De plus, il est bien noté que la même sélectivité du RT et du RD 81 a été détectée dans la gamme de masse de 0.2 à 0.5 g. De même, une sélectivité identique pour les colorants RD 81 et VC-H3G pour une masse de 1.5 g.

4.3 L'application du bio-adsorbant (coquille de coque) sur un effluent de textile réel

Un test a été effectué pour voir l'efficacité de l'utilisation du support les coquilles de coque sur un effluent de textile de Batna, ce test a été mené sur la réduction de la turbidité des échantillons en variant la masse de l'adsorbant (0-60 g/L). Les résultats ont été présentés dans la figure (4.38) suivante :

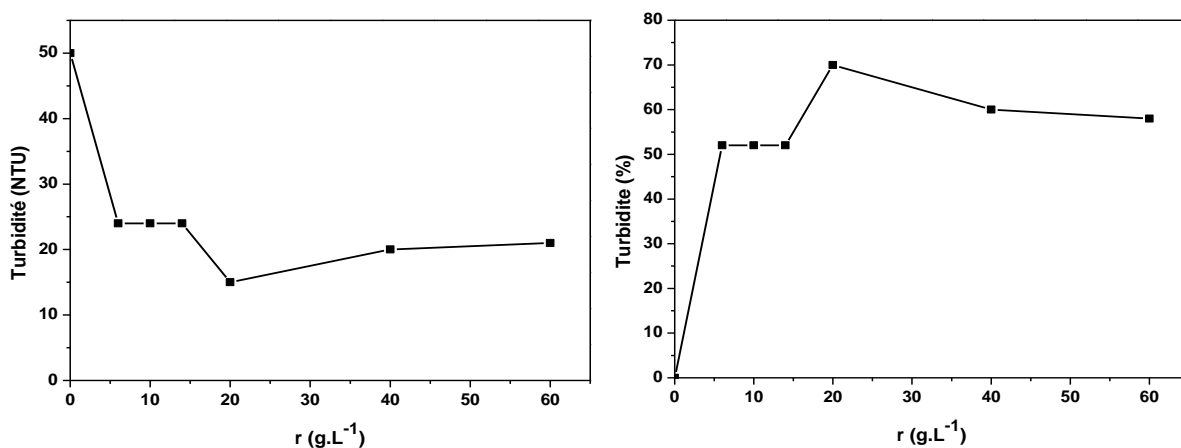


Figure 4.38: Effet de rapport S/L sur le pourcentage de la réduction de turbidité : $V=300\text{ tpm}$, $T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=12$.

Les représentations graphiques de la figure (4.38) montrent que l'augmentation du rapport solide/liquide jusqu'à 20 g/L favorise l'augmentation du pourcentage de réduction

de la turbidité à 70 %. Au-delà, il y a une diminution de ce pourcentage de 70 % à 58 %.

Il peut être conclu dans cette partie que le biomatériau (coquilles de coque) peut être un bio-adsorbant alternatif pour réduire la pollution par les colorants comme traitement de finitions (tertiaire) à l'échelle industrielle.

4.4 Bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe

Cette section a été réalisée pour étudier le processus de bio-adsorption des colorants de textile en colonne à lit fixe. Elle comporte deux points essentiels :

- Bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe d'un mélange binaire (RD 81+ VC-H3G) : étude paramétrique, analyse de la sélectivité et comparaison entre le système simple et binaire ;
- Valorisation des résidus restants du procédé d'adsorption.

4.4.1 Paramètres influençant la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire

La bio-adsorption en mode dynamique constitue un domaine d'étude intéressant, influencé par de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, les facteurs ayant un impact déterminant ont été sélectionnés et étudiés dans le cadre de ce travail. Ils sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.25: Facteurs et domaine d'étude.

Facteur	Domaine d'étude
Débit de l'alimentation	5 -7-10 mL/min
Hauteur du lit	3-5-7 cm
Concentration initiale	20-60-120 mg/L

a. Effet de la hauteur du lit

L'étude de cet effet est importante, car elle permet d'évaluer le type de la diffusion et l'efficacité du transfert de masse. Dans ce travail, la hauteur du lit a été modifiée dans une plage comprise entre 3 et 7 cm.

La variation du rapport (C/C_0) en fonction du temps, selon différentes hauteurs du lit, a été représentée par des courbes de percée (Figure 4.39). Les paramètres calculés à partir de ces courbes sont présentés dans le tableau (4.26).

Les résultats expérimentaux montrent clairement que l'augmentation de la hauteur du lit prolonge le temps de saturation, ce qui reflète une zone de transfert de masse plus étendue. Ce phénomène s'explique par la présence d'une quantité plus importante de biomatériau dans la colonne, ralentissant l'apparition du colorant à la sortie de la colonne en raison d'un trajet plus long et d'un nombre accru de sites actifs disponibles pour

l'adsorption [228]. Il a également été observé que la capacité d'adsorption atteint son maximum pour une hauteur du lit de 5 cm. Ce paramètre a donc été retenu comme une valeur optimale pour l'étude de l'influence des autres variables.

Tableau 4.26: Effet de la hauteur du lit sur les paramètres des courbes de percée.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	RD 81			VC-H3G		
			t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)	t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)
3	20	7	130	0.4146	29.23	140	0.6523	42.70
5	20	7	420	1.1344	41.04	290	0.7710	40.39
7	20	7	440	0.8956	43.21	410	0.6921	35.84

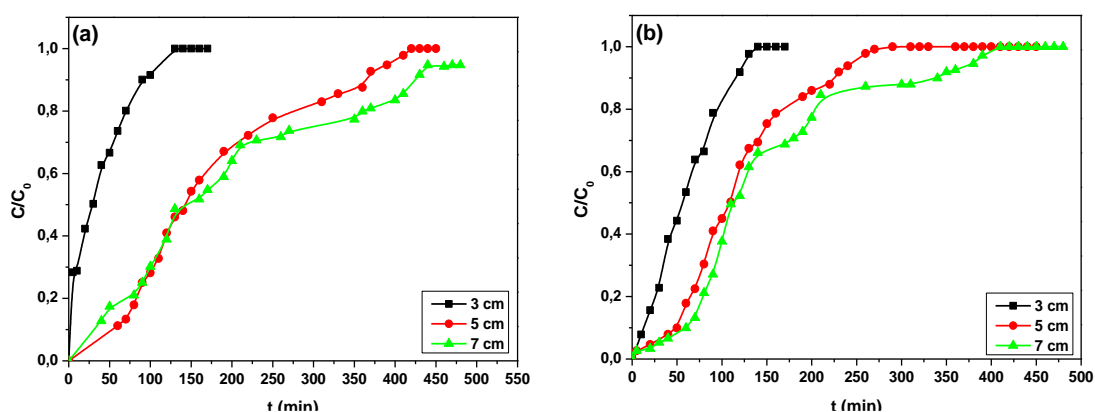


Figure 4.39: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée lors de l'adsorption d'un mélange: (a) RD 81 et (b) VC-H3G : C₀=20 mg.L⁻¹, Q= 7 ml.min⁻¹, T=22°C, pH_{mélange}=pH naturel.

b. Effet du débit d'alimentation

D'après la littérature, le débit d'effluent constitue un indicateur clé des performances d'une colonne à l'échelle industrielle. Dans le cadre de cette étude, le débit de l'alimentation a été modifié selon trois valeurs : 5, 7 et 10 mL/min. Les courbes de percée représentant l'évolution du rapport (C/C₀) en fonction du temps sont présentées dans la figure (4.40), tandis que les résultats expérimentaux correspondants aux paramètres caractérisant les courbes de percée figurent dans le tableau (4.27).

L'analyse de ces résultats montre que l'augmentation du débit entraîne une accentuation de la pente des courbes de percée, accompagnée d'une réduction du temps de saturation [229]. Par ailleurs, on observe une amélioration de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination des colorants RD 81 et VC-H3G lorsque le débit augmente. Ces observations peuvent être interprétées à la lumière des principes fondamentaux du transfert

de masse [228]. En effet, l'augmentation du débit réduit la zone de transfert de masse et diminue la résistance à la diffusion inter-particulaire, facilitant ainsi l'accès des molécules de colorant aux sites actifs. Cette dynamique favorise une adsorption plus rapide et plus efficace [229].

Tableau 4.27: Effet du débit d'alimentation sur les paramètres des courbes de percée.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	RD 81			VC-H3G		
			t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)	t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)
5	20	5	400	0.7221	38.40	380	0.7324	41
5	20	7	420	1.1344	41.04	290	0.7710	40.39
5	20	10	300	1.3144	46.62	270	1.1283	44.44

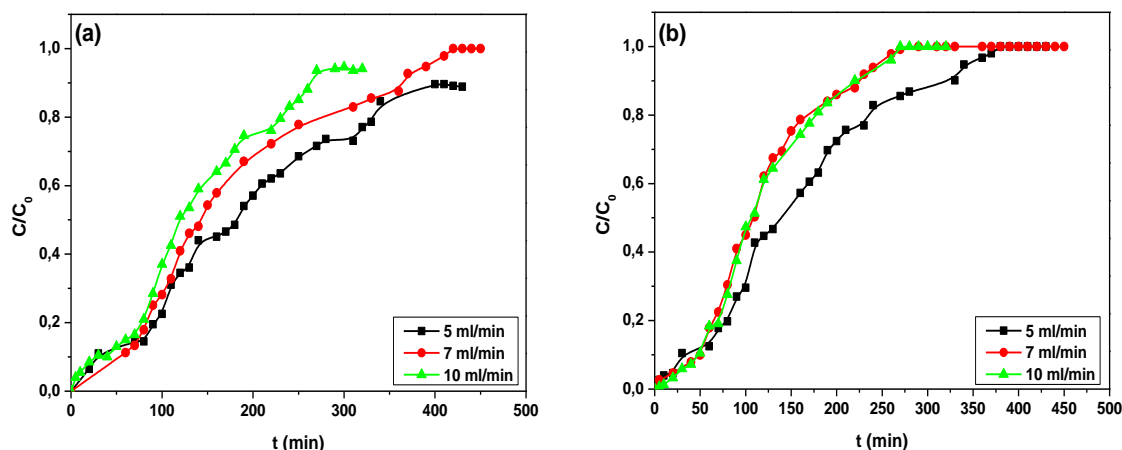


Figure 4.40: Effet du débit sur l'évolution des courbes de percée du mélange de colorants : (a) RD 81 et (b) VC-H3G : C₀=20 mg.L⁻¹, Z=5 cm, T=22°C, pH_{mélange}=pH_{naturel}.

c. Effet de la concentration initiale de l'effluent

Il est important d'étudier l'effet de la concentration initiale (20, 60 et 120 mg/L) sur la capacité d'adsorption ainsi que sur l'étalement des courbes de percée. Les représentations graphiques des courbes de percée en fonction de la concentration initiale sont présentées dans la figure (4.41), tandis que les données expérimentales associées sont résumées dans le tableau (4.28).

D'après la figure (4.41), on observe que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une accentuation de la pente des courbes de percée [230]. Cette raideur accrue indique une zone de transfert de masse plus courte et un front d'adsorption plus net, réduisant ainsi le temps nécessaire pour atteindre la saturation. En conséquence, une diminution du taux d'élimination global des colorants RD 81 et VC-H3G est observée,

comme le confirment les résultats du tableau (4.28). Parallèlement, la capacité d'adsorption des colorants augmente avec la concentration initiale. Cette tendance peut être attribuée à un gradient de concentration plus élevé, qui constitue un moteur thermodynamique favorisant la diffusion des molécules de colorant vers les sites actifs du bio-adsorbant [231].

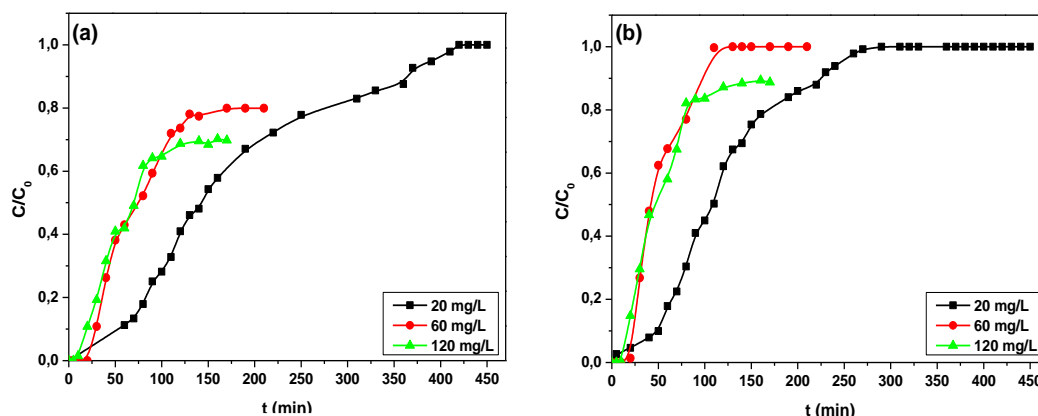


Figure 4.41: Effet de la concentration initiale sur l'évolution des courbes de percée: Z=5 cm, Q= 7 ml.min⁻¹, T=22°C, pH_{mélange}=pH_{naturel}.

Tableau 4.28: Effet de la concentration initiale des colorants sur les paramètres des courbes de percée.

Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	RD 81			VC-H3G		
			t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)	t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)
5	20	7	420	1.1344	41.04	290	0.7710	40.39
5	60	7	170	1.6953	50.51	130	1.0230	39.85
5	120	7	160	3.3055	52.31	160	2.3653	37.43

4.4.2 Etude de la sélectivité d'un mélange binaire dans la bio-adsorption en colonne

Pour étudier la sélectivité dans un mélange binaire de colorants, il est indispensable de comparer les paramètres caractéristiques des courbes de percée obtenues dans des conditions opératoires identiques, comme illustré dans la figure ci-dessous :

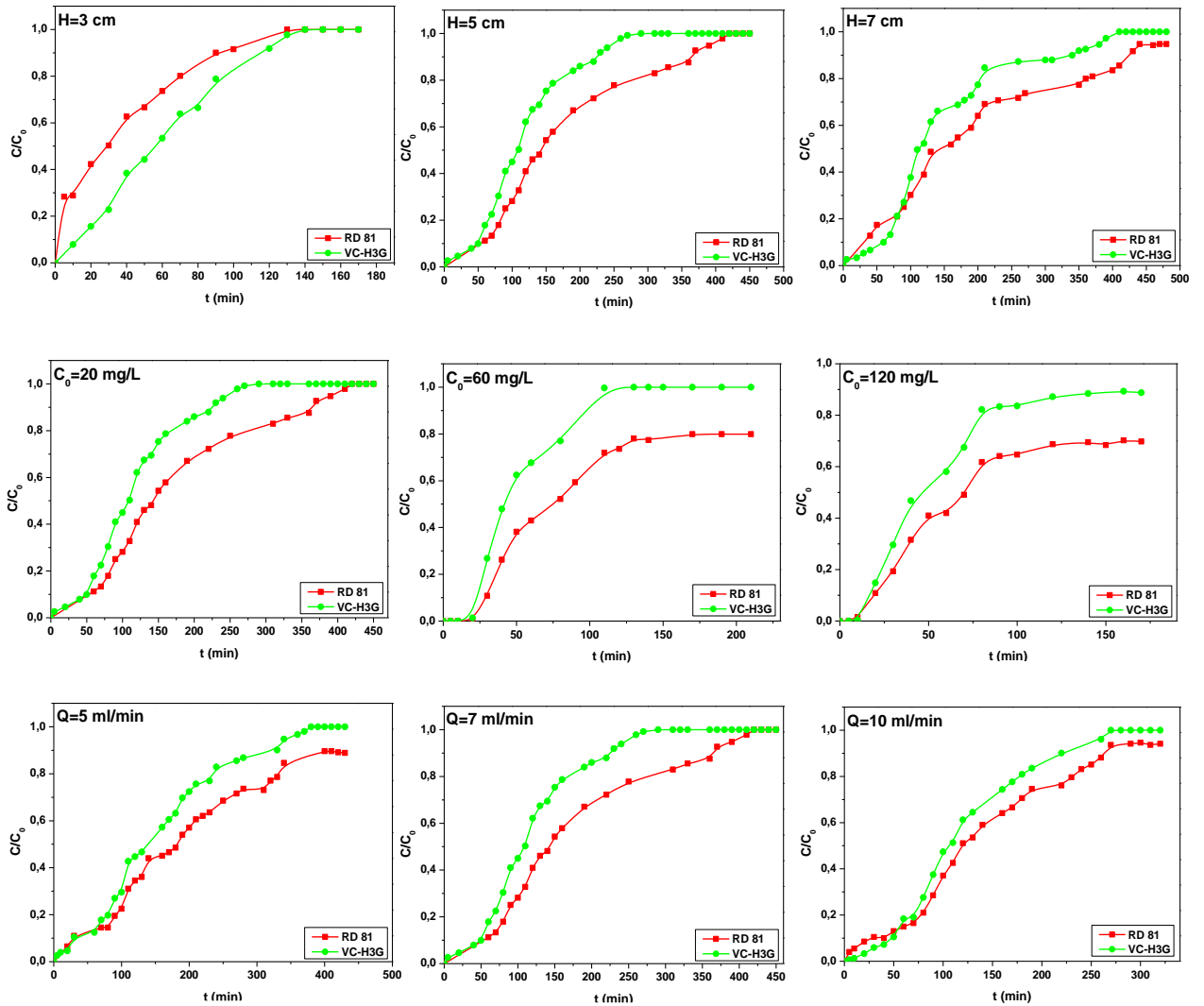
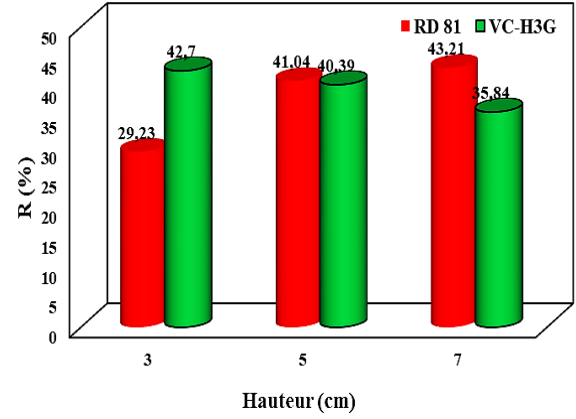
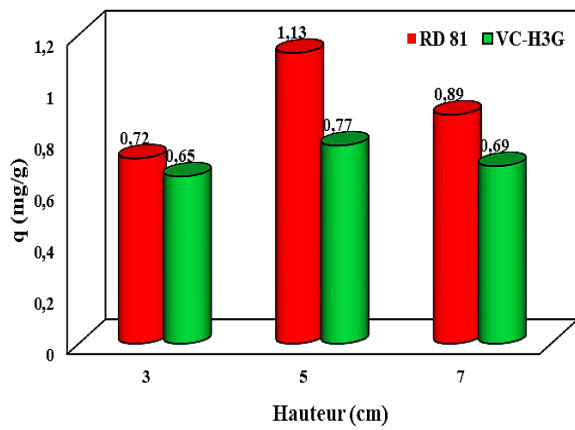


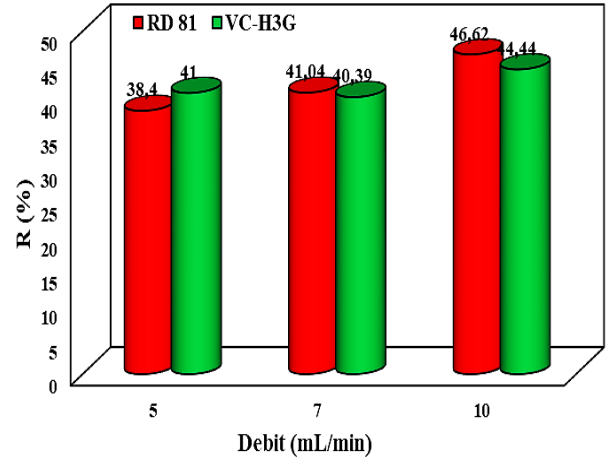
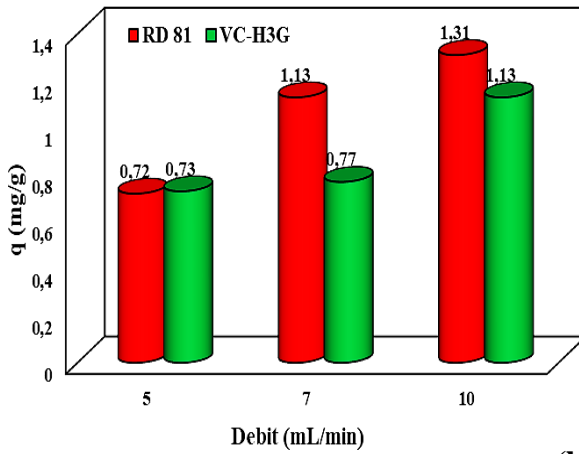
Figure 4.42: Comparaison entre les courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G en mélange, en fonction des différents paramètres : hauteur du lit, concentration initiale et débit d'alimentation.

Tableau 4.29: Paramètres des courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G en mélange en fonction des différents paramètres : hauteur du lit, concentration initiale et débit d'alimentation.

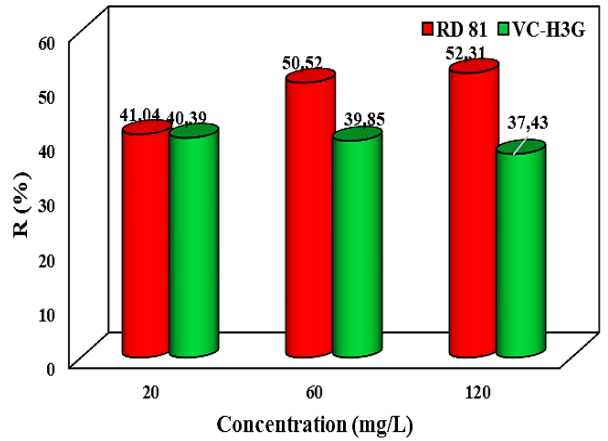
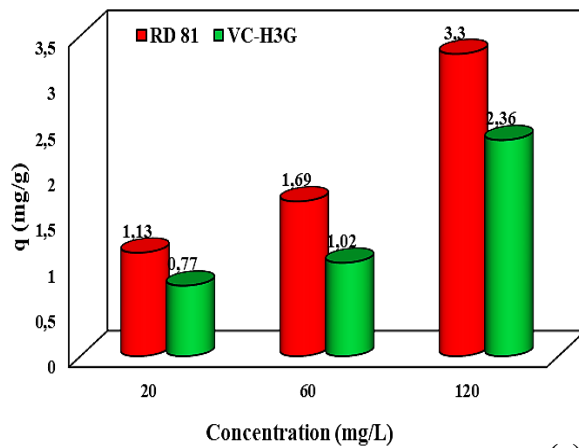
Z (cm)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	RD 81			VC-H3G		
			t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)	t _{tot} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	R (%)
3	20	7	130	0.4146	29.23	140	0.6523	42.70
5	20	7	420	1.1344	41.04	290	0.7710	40.39
7	20	7	440	0.8956	43.21	410	0.6921	35.84
5	20	5	400	0.7221	38.40	380	0.7324	41
5	20	10	300	1.3144	46.62	270	1.1283	44.44
5	60	7	170	1.6953	50.51	130	1.0230	39.85
5	120	7	160	3.3055	52.31	160	2.3653	37.43



(a)



(b)



(c)

Figure 4.43: Capacité d'adsorption et taux d'élimination des colorants RD 81, et VC-H3G en mélange, en fonction de différents paramètres : (a) Hauteur du lit, (b) Débit d'alimentation et (c) Concentration initiale.

D'après la figure (4.43a), il a été constaté que l'augmentation de la hauteur du lit de

3 à 7 cm induit une augmentation significative du taux d'élimination du colorant RD 81, tandis que le taux d'élimination du VC-H3G diminue de manière notable. Pour une hauteur de 7 cm, le RD 81 affiche un taux d'élimination supérieur à celui du VC-H3G, traduisant une affinité plus forte du biomatériau pour le RD 81 à cette hauteur. Cette différence de comportement suggère que la sélectivité de l'adsorbant s'oriente vers le RD 81 à mesure que la hauteur du lit augmente, ce qui peut être attribué à une meilleure accessibilité des sites actifs pour les petites molécules dans un lit plus dense et plus profond. À une hauteur intermédiaire de 5 cm, les taux d'élimination des deux colorants sont comparables, suggérant une co-sélectivité du matériau vis-à-vis des deux colorants. En revanche, à une faible hauteur (3 cm), c'est le VC-H3G qui présente un taux d'élimination supérieur, indiquant une préférence initiale du CC réduit pour les molécules les plus volumineuses. Ces observations sont cohérentes avec les capacités d'adsorption mesurées, qui révèlent une supériorité constante du RD 81 en termes d'adsorption sur l'ensemble de la gamme de hauteurs testées, confirmant sa sélectivité dominante dans des conditions optimales.

Selon les données expérimentales de la figure (4.43b), il a été constaté que l'augmentation de la concentration initiale du mélange (20 à 120 mg/L) conduit à une élévation de la capacité d'adsorption pour les deux colorants, avec une tendance plus marquée pour le RD 81. Notamment, le taux d'élimination du RD 81 augmente avec la concentration, alors que celui du VC-H3G diminue légèrement. De plus, le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du RD 81 sont plus grands que ceux du VC-H3G dans tout l'intervalle de la concentration. Cette tendance s'explique par l'effet du gradient de concentration, qui améliore la diffusion vers les sites actifs, en particulier pour les molécules plus petites comme le RD 81 (masse moléculaire ≈ 676 g/mol), comparé au VC-H3G ($\approx 1837,7$ g/mol) [175,232]. La petite taille du RD 81 facilite sa pénétration dans les pores internes du bio-adsorbant, ce qui augmente sa compétitivité vis-à-vis du colorant VC-H3G, particulièrement à haute concentration. Cela souligne une sélectivité croissante du matériau pour le RD 81 avec l'augmentation de la charge polluante.

En se basant sur les résultats de la figure (4.43c), il a été constaté que l'augmentation du débit d'alimentation améliore à la fois la capacité d'adsorption et le taux d'élimination pour les deux colorants. Ce comportement s'explique par un rétrécissement de la zone de transfert de masse et une réduction du temps de diffusion inter-particulaire, favorisant un transfert rapide des colorants vers les sites actifs. Cependant, le RD 81 conserve une capacité d'adsorption supérieure à celle du VC-H3G sur toute la gamme de débits testés, confirmant son affinité préférentielle avec le bio-adsorbant. De plus, la convergence des

performances d'adsorption entre les deux colorants suggère que les deux colorants interagissent efficacement avec le biomatériau, bien que la dominance du colorant RD 81 persiste.

4.4.3 Modélisation de la bio-adsorption dynamique d'un mélange binaire

a. Modèle de Thomas

Ce modèle est généralement plus applicable pour décrire le comportement des adsorbants dans le processus de bio-adsorption [233], ainsi que pour évaluer la performance des colonnes d'adsorption à lit fixe [109]. Il repose sur les hypothèses suivantes [114] :

- La dispersion axiale et radiale sont négligeables ;
- Le processus d'adsorption en continu doit se dérouler dans les conditions isothermes et isobares ;
- Le matériau doit posséder un taux de vide constant ;
- Les propriétés physico-chimiques du processus de bio-adsorption sont conservées ;
- Les résistances de diffusion externe et interne sont négligeables ;
- La cinétique du processus de bio-adsorption est du deuxième ordre et est présentée par le modèle d'isotherme de Langmuir.

L'expression du modèle de Thomas est donnée par l'équation suivante [234]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}m - C_0V)\right]} \quad (4.30)$$

La forme linéaire de ce modèle s'écrit comme suit [235] :

$$\ln\left(\frac{C_0}{c} - 1\right) = -K_{th}C_0t + \frac{K_{th}q_{th}m}{Q} \quad (4.31)$$

Où : K_{th} ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$) : constante du modèle de Thomas ; C_0 et C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) : concentrations initiale et résiduelle du polluant ; Q ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) : débit de l'effluent à l'entrée ; m (g) : masse de bio-adsorption ; q_{th} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) : capacité d'adsorption à l'équilibre prédire par le modèle de Thomas.

K_{th} et q_{th} sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la forme linéaire de l'équation (4.31), représentée dans la figure (4.44). Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau (4.30).

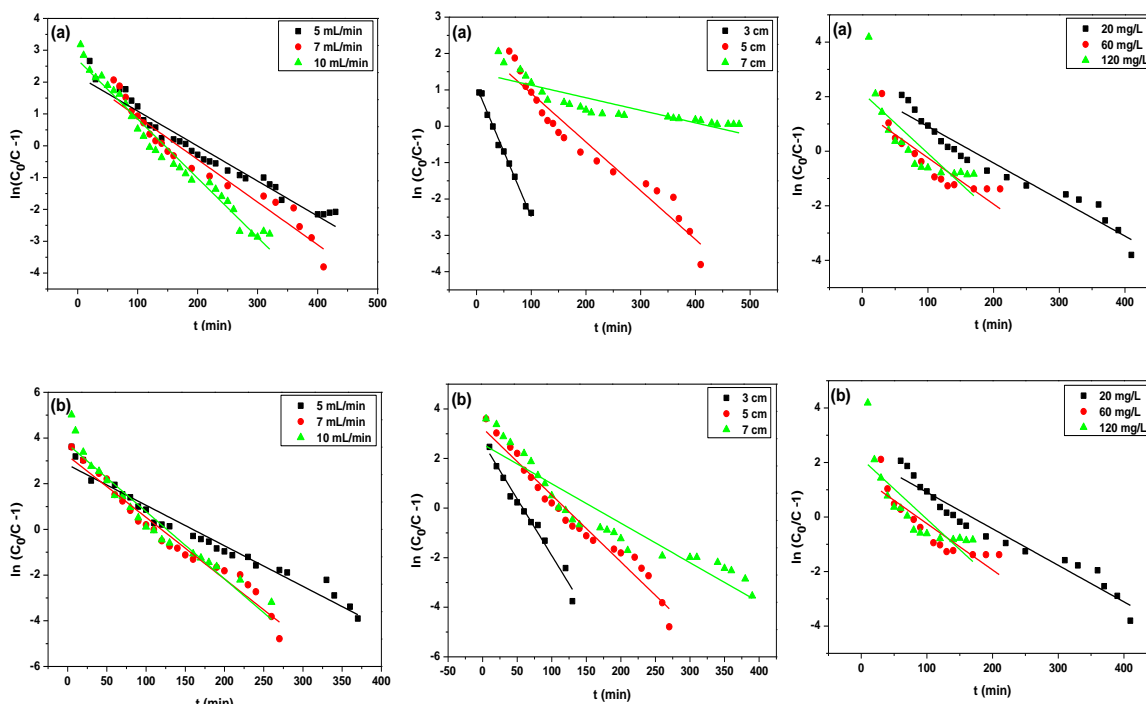


Figure 4.44: Représentations linéaires du modèle de Thomas pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants: (a) RD 81 et (b) VC-H3G.

Tableau 4.30: Paramètres du modèle de Thomas pour différentes conditions expérimentales.

paramètre	RD 81			VC-H3G			
	k _{th} (mL.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	q _{th} (mg.g ⁻¹)	R ²	k _{th} (mL.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	q _{th} (mg.g ⁻¹)	R ²	
Z (cm)	3	1.7895	0.9932	2.2815	0.6333	0.9772	
	5	0.6695	1.1045	1.3485	0.7865	0.9651	
	7	0.1725	2.0135	0.7634	0.7960	0.8890	
Q (mL/min)	5	0.5500	0.9362	0.8870	0.7498	0.9646	
	7	0.6695	1.1045	1.3485	0.7865	0.9651	
	10	0.9295	1.3655	0.9743	1.475	1.1890	0.9362
C₀ (mg/L)	20	0.6650	1.1045	1.3485	0.7865	0.9651	
	60	0.2833	1.6958	0.7877	1.5243	1.0091	0.8821
	120	0.1853	3.8098	0.6739	0.2205	3.0203	0.5289

Les données du tableau (4.30) indiquent que la constante du modèle de Thomas augmente avec l'élévation du débit (5–10 mL/min), ce qui traduit une cinétique d'adsorption plus rapide due à une intensification du transfert de masse. Par contre, cette constante diminue considérablement avec l'augmentation de la hauteur du lit (3–7 cm) et de la concentration initiale des colorants (20–120 mg/L), suggérant une résistance accrue à la diffusion ou une saturation plus progressive du lit. Aussi, il a été observé que la capacité d'adsorption (q_{th}) à l'équilibre prédite par le modèle pour les colorants RD 81 et VC-H3G

augmente avec l'augmentation du débit et la concentration initiale, ce qui est cohérent avec un gradient de concentration plus marqué favorisant la diffusion des colorants vers les sites actifs du bio-adsorbant. De plus, l'augmentation de la hauteur dans la gamme de (3–5 cm) entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de RD 81 et VC-H3G dans le mélange binaire, traduisant une zone de transfert de masse plus étendue et un plus grand nombre de sites disponibles. Au-delà de 5 cm, une certaine stabilité du palier de saturation et une certaine augmentation a été illustrée au niveau de la capacité d'adsorption du VC-H3G et de RD 81 dans le mélange binaire, respectivement. Aussi, la majorité des coefficients de corrélation ($R^2 > 0.89$) confirme que le modèle est capable de prédire le processus de bio-sorption en continu des colorants RD 81 et VC-H3G dans le mélange [236].

b. Modèle de Yoon-Nelson

C'est un modèle plus simple, applicable pour le processus de bio-adsorption des vapeurs ou des gaz sur le charbon activé [237]. Les principales hypothèses de ce modèle sont que le taux de diminution de la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbat est proportionnel à la probabilité d'adsorption de l'adsorbat et de la percée d'adsorbat sur l'adsorbant [238]. L'expression du modèle de Yoon-Nelson est donnée par l'équation suivante[238]:

$$\frac{c}{c_0} - C = \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN}) \quad (4.32)$$

La linéarisation de l'équation (4.32) donne la relation suivante [239] :

$$\ln\left(\frac{c}{c_0 - C}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (4.33)$$

Où : K_{YN} (min^{-1}) : constant du modèle de Yoon Nelson ; τ (min) : temps nécessaire de percée 50 % de l'adsorbant.

K_{YN} et τ sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la forme linéaire de l'équation (4.33) qui sont illustrées dans la figure (4.45). Les paramètres du modèle de Yoon-Nelson sont présentés dans le tableau (4.31) :

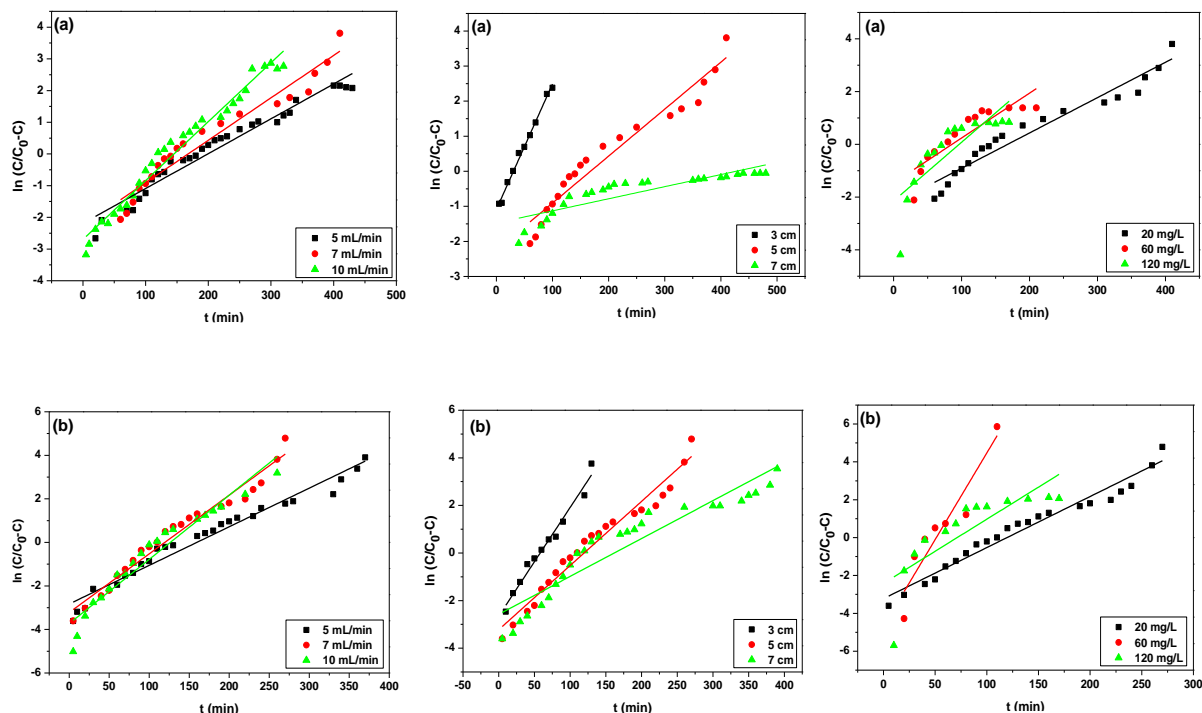


Figure 4.45: Représentations linéaires du modèle de Yoon-Nelson pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants (a) RD 81 et (b) VC-H3G.

Tableau 4.31: Paramètres du modèle de Yoon-Nelson pour différentes conditions expérimentales.

paramètre		DR 81			CG-H3G		
		k_{YN} (min^{-1})	τ (min)	R^2	k_{YN} (min^{-1})	τ (min)	R^2
Z (cm)	3	0.0357	30.49	0.9932	0.0456	58.03	0.9772
	5	0.0133	167.80	0.9462	0.0269	119.49	0.9651
	7	0.00345	427.44	0.7634	0.0159	161.83	0.8890
Q (mL/min)	5	0.0110	199.13	0.9555	0.0177	159.49	0.9646
	7	0.0133	167.80	0.9462	0.0269	119.49	0.9824
	10	0.0185	145.22	0.9743	0.0295	126.45	0.9675
C₀ (mg/L)	20	0.0133	167.80	0.9462	0.0269	119.49	0.9651
	60	0.0170	85.87	0.7877	0.0914	51.10	0.8821
	120	0.0222	96.45	0.6739	0.0338	71.25	0.6457

En se basant sur les données du tableau (4.31), il a été observé que l'augmentation de la concentration (20–120 mg/L) et du débit (5–10 mL/min) entraîne l'accroissement de la constante du modèle de Yoon-Nelson (K_{YN}) pour le RD 81 et le VC-H3G dans le mélange, traduisant une cinétique d'adsorption accélérée. En parallèle, on observe une réduction du temps nécessaire pour atteindre 50 % de la saturation (τ), ce qui reflète une saturation plus rapide de la colonne. À l'inverse, une augmentation de la hauteur du lit (de 3 à 7 cm)

provoque une diminution de la constante du modèle (K_{YN}) et une augmentation de 50 % du temps de percée (τ), traduisant un allongement du temps de percée dû à une zone de transfert de masse plus importante et un nombre accru de sites d'adsorption disponibles.

On peut noter aussi l'efficacité du modèle de Yoon-Nelson dans la prédiction du processus de bio-adsorption en continu d'un mélange binaire (RD 81 + VC-H3G), en raison de la valeur élevée des coefficients de corrélation ($R^2 > 0.89$) [236].

c. Modèle Adam Bohart

C'est un modèle plus simple pour prédire la première partie de la courbe de percée. Il donne des informations sur l'adsorption en continu [240]. Il est basé sur la théorie des réactions de surface [241] et prédit que l'équilibre n'est pas instantané. Par conséquent, les chercheurs déclarent que le taux d'adsorption est proportionnel à la capacité résiduelle de l'adsorbant et à la concentration de l'adsorbat [242]. L'expression du modèle de Bohart-Adams est donnée par la relation suivante [243] :

$$\frac{C_0}{C} = 1 + \exp\left(\frac{K_{AB}N_0Z}{F} - K_{AB}C_0t\right) \quad (4.34)$$

La forme linéaire de ce modèle est présentée par la forme suivante [244] :

$$\ln \frac{C}{C_0} = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0 \frac{Z}{F} \quad (4.35)$$

Où C_0 et C_t (mg/L) concentrations initiale et résiduelle du polluant ; k_{AB} (L/mg min) la constante cinétique du modèle Bohart-Adams ; F (cm/min) est la constante de vitesse calculée en divisant le débit par la section de la colonne.

K_{AB} et N_0 sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la forme linéaire de l'équation (4.35), qui sont illustrées dans la figure (4.46). Les paramètres du modèle Adams-Bohart sont présentés dans le tableau (4.32) :

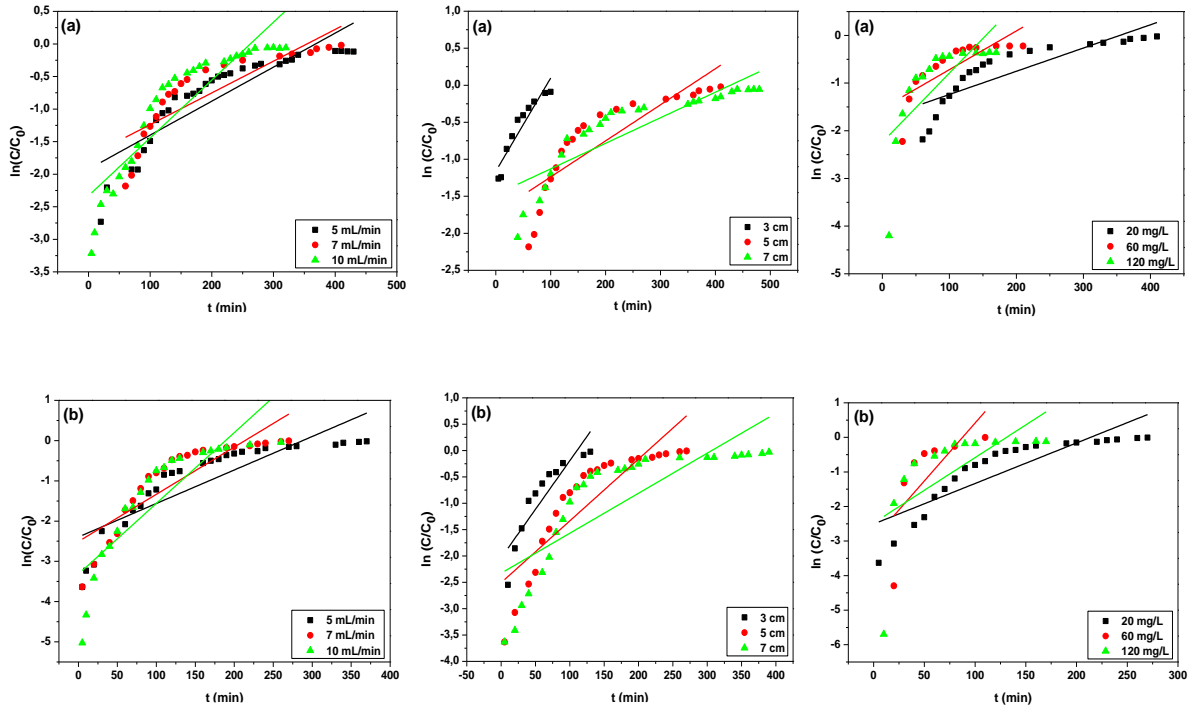


Figure 4.46: Représentations linéaires du modèle de Bohart-Adams pour différentes conditions expérimentales pour le mélange de colorants (a) RD 81 et (b) VC-H3G.

Tableau 4.32: Paramètres du modèle de Bohart-Adams pour différentes conditions expérimentales.

paramètre	RD 81			VC-H3G			
	k_{AB} ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	N_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2	k_{AB} ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	N_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2	
Z (cm)	3	0.63	1133.42	0.8903	0.922	1355.55	0.8163
	5	0.2435	2612.22	0.7408	0.5865	1574.77	0.7558
	7	0.1725	2249.71	0.7634	0.3795	1613.48	0.6585
Q (mL/min)	5	0.2610	1939	0.7839	0.4160	1514.52	0.7480
	7	0.2435	2612.22	0.7408	0.5865	1574.77	0.7558
	10	0.4445	2761.69	0.8268	0.8790	1986.39	0.7478
C₀ (mg/L)	20	0.2435	2612.22	0.7408	0.5865	1574.75	0.7558
	60	0.1353	4165.43	0.6312	0.5583	1936.08	0.4910
	120	0.1208	6831.20	0.5337	0.1575	5789.90	0.4156

D'après les résultats présentés dans le tableau (4.32), il a été observé que l'augmentation de la hauteur du lit de 3 à 7 cm et de la concentration initiale du mélange de 20 à 120 mg/L favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption théorique (N_0) pour les deux colorants. Cette augmentation peut être attribuée à la disponibilité accrue des sites actifs d'adsorption et à un gradient de concentration plus important, qui favorisent le transfert de masse vers la surface du bio-adsorbant. Parallèlement, on observe une diminution de la constante cinétique du modèle (k_{AB}), traduisant une interaction plus rapide entre les colorants et le matériau à mesure que les sites sont occupés plus efficacement. En revanche, l'élévation du débit d'alimentation a entraîné une augmentation de la constante cinétique du modèle (k_{AB}) >, ce qui reflète un transfert de masse plus rapide dans la colonne, comme l'indique également l'augmentation de N_0 avec le débit. Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [245].

Cependant, il est important de souligner que le modèle de Bohart-Adams n'est pas efficace pour prédire la réaction de bio-adsorption en continu d'un mélange binaire de colorants (RD 81 + VC-H3G), en raison des faibles coefficients de corrélation ($R^2 < 0.89$) [236]. Plusieurs études ont conclu que le modèle de Bohart-Adams ne permet pas de prédire la bio-adsorption des polluants en mode continu à lit fixe [246].

d. Modèle de durée d'Entretien de la Profondeur du Lit (BDST)

Le modèle a été créé dans le but d'expliquer la relation linéaire entre le temps de service et la hauteur du lit. Il repose sur l'idée que la diffusion inter-particulaire et les résistances de transfert de masse sont négligeables [247]. La forme linéaire de ce modèle est décrite par l'équation ci-dessous [248] :

$$t = \frac{N_0}{F C_0} Z - \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] \quad (4.36)$$

Avec : t (min) : le temps; N_0 (mg.L^{-1}) : la capacité de bio-adsorption ;

F (cm.min^{-1}) : la vitesse superficielle, et K_{BDST} ($\text{L.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) : la constante du modèle.

La pente et l'ordonnée à l'origine de la représentation linéaire (Figure 4.47) permettent de déterminer les constantes du modèle BDST, à savoir la constante de vitesse d'adsorption (K_{BDST}) et la capacité d'adsorption à la rupture (N_0). Le tableau ci-dessous présente les paramètres calculés du modèle BDST :

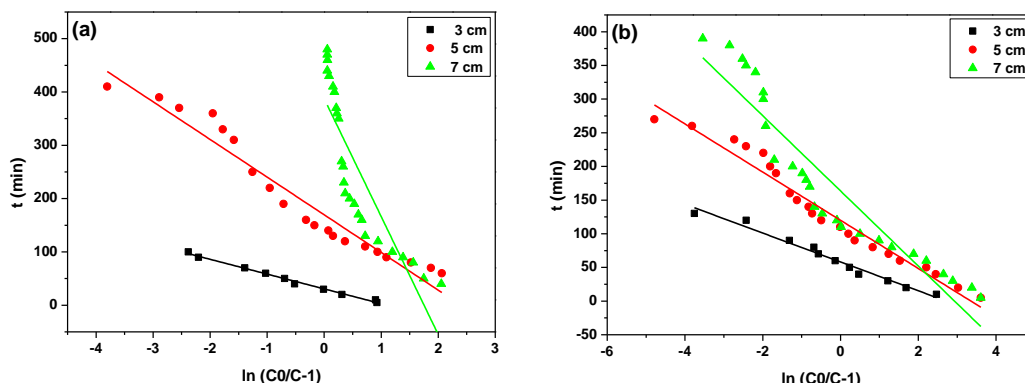


Figure 4.47: Représentations linéaires du modèle de BDST du mélange des colorantes (a) RD 81 et (b) VC-H3G.

Tableau 4.33: Paramètres du modèle de BSDT.

Z (cm)	RD 81			VC-H3G		
	K_{BDST} ($mL.mg^{-1}.min^{-1}$)	N_0 ($mg.L^{-1}$)	R^2	K_{BDST} ($mL.mg^{-1}.min^{-1}$)	N_0 ($mg.L^{-1}$)	R^2
3	1.8018	375.93	0.9932	2.3346	714.26	0.9772
5	0.7076	1249.82	0.9462	1.3970	884.12	0.9651
7	0.2260	2038.81	0.7634	0.8955	861.19	0.8890

Le tableau (4.33) indique que les valeurs des constantes du modèle BDST diminuent avec l'augmentation de la hauteur du lit, de 3 à 7 cm. Cette observation est en accord avec les résultats rapportées dans la littérature [249] et peut être attribuée au fait que, dans un lit plus profond, le front d'adsorption se déplace plus lentement, ce qui se traduit par une pente plus faible de la courbe de percée, donc une constante K_{BDST} plus basse. De même, l'augmentation de la hauteur du lit favorise une amélioration significative de la capacité d'adsorption (N_0) pour les deux colorants dans le mélange. Cela s'explique par la présence d'une quantité plus importante de biomatériau, offrant ainsi un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption [249].

Conformément aux indications du tableau, la plupart des coefficients de corrélation du modèle BDST pour les différentes hauteurs sont élevés ($R^2 > 0.89$) [236]. Cette observation, peut donner une explication, que le modèle de BDST est capable de prédire les courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G dans un système binaire [236].

4.4.4 Comparaison entre la bio-adsorption dynamique des systèmes mono-soluté et multi soluté (système binaire)

Les rejets issus de l'industrie de textiles contiennent une grande quantité et variété de polluants notamment les colorants. Dans cette partie, l'effet du type de système (simple ou binaire) sur la variation des courbes de percée des colorants RD 81 et VC-H3G a été

étudié. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (4.48). Les paramètres caractérisant les courbes de percée sont regroupés dans le tableau (4.34) :

Tableau 4.34: Comparaison des paramètres des courbes de percée dans les systèmes simple et binaire.

système		t_{tot} (min)	q_{tot} (mg)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R (%)
simple	RD 81	400	23.7076	1.1147	42.34
	VC-H3G	390	29.58	1.3906	54.17
binaire	RD 81	420	24.1307	1.1344	41.04
	VC-H3G	290	16.4042	0.7710	40.39

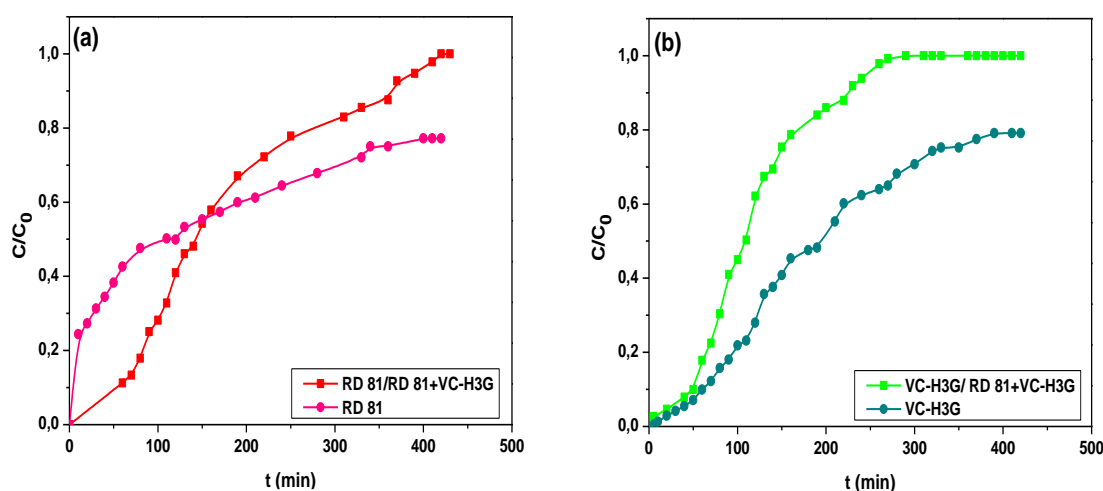


Figure 4.48: Comparaison entre les courbes de percée dans les systèmes simple et binaire : (a) RD 81 et (b) VC-H3G : $C_0=20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q=7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{naturel}}$.

Selon les résultats présentés dans le tableau (4.34), il a été remarqué que dans le système mono-soluté, le colorant VC-H3G présente une capacité d'adsorption plus élevée que celle du RD 81, suggérant une meilleure affinité initiale pour le biomatériau. Par contre, dans le système binaire, il est bien marqué que la capacité d'adsorption du colorant RD 81 est légèrement plus élevée que celle du VC-H3G. Cette observation suggère une sélectivité préférentielle du coquillage de coque (CC) envers le RD 81 en présence d'un mélange concurrentiel.

Lorsqu'on compare entre le système mono-soluté et le système binaire, une diminution remarquable du temps de saturation de 390 à 290 min et de la capacité d'adsorption du VC-H3G de 1.39 à $0.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces résultats indiquent qu'il existe une compétition entre les deux colorants pour les sites actifs du bio-adsorbant, avec un avantage marqué pour le RD 81. Cela pourrait être attribué à une interaction π - π plus forte entre les cycles aromatiques du RD 81 et les groupes fonctionnels du CC, facilitant ainsi

son adsorption [250]. Inversement, une augmentation du temps de saturation de 400 à 420 min et de la capacité d'adsorption du RD 81 de 1.11 à 1.13 mg.g⁻¹ a été remarquée. Ceci pourrait être dû à la présence d'électrons conjugués ($\pi-\pi$) dans le complexe, susceptibles de fournir des électrons pour accroître la densité électronique sur la surface de support CC et ainsi former des complexes stables avec le VC-H3G.

4.5 Valorisation des résidus restants dans le domaine de cimenterie

4.5.1 Etapes de fabrication de matière première (clinker)

Les différentes étapes de production de clinker sont regroupées dans la figure ci-dessous :

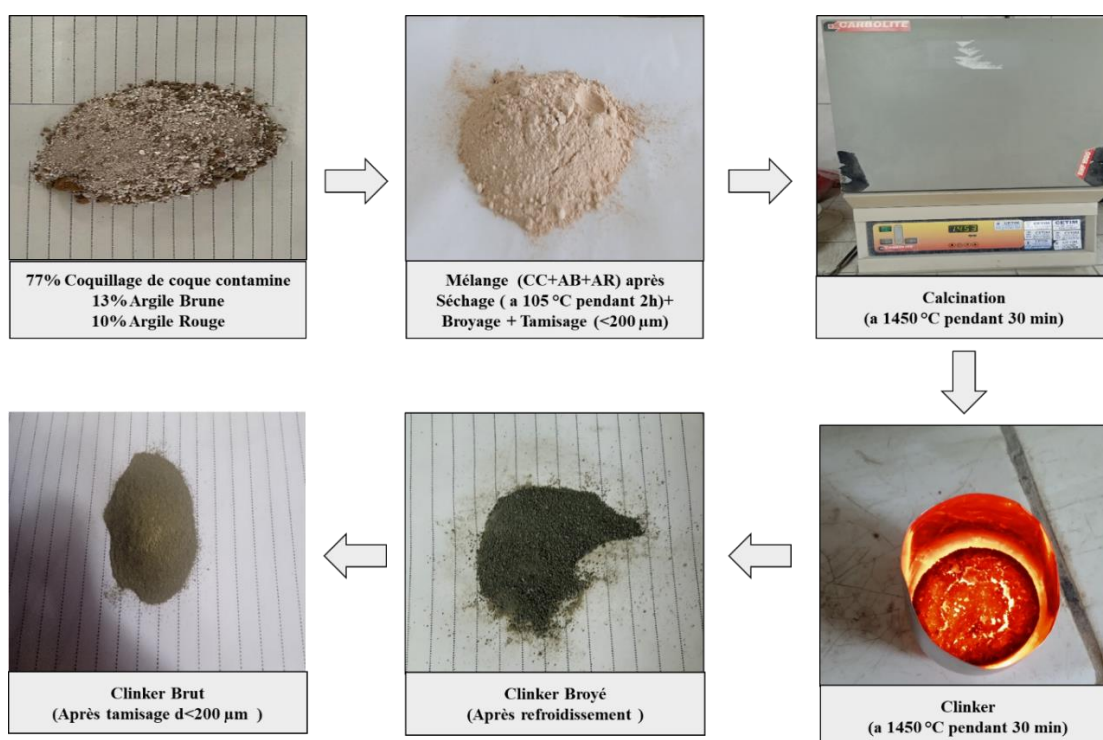


Figure 4.49: Etapes de fabrication de clinker.

4.5.2 Analyse du calcaire CICA et du résidu contaminé par les colorants dans le procédé de bio-adsorption dynamique

a. Titre chimique (TH) et perte au feu (PAF)

Ce paramètre est important pour évaluer le pourcentage du carbonate de calcium et magnésium (CaCO_3 , MgCO_3) et le pourcentage de l'oxyde de calcium respectivement dans les biomatériaux. Les titres chimiques et la perte au feu (PAF) de coquillage de coque (après adsorption) et l'échantillon de calcaire (GICA) sont présentés dans la figure suivante:

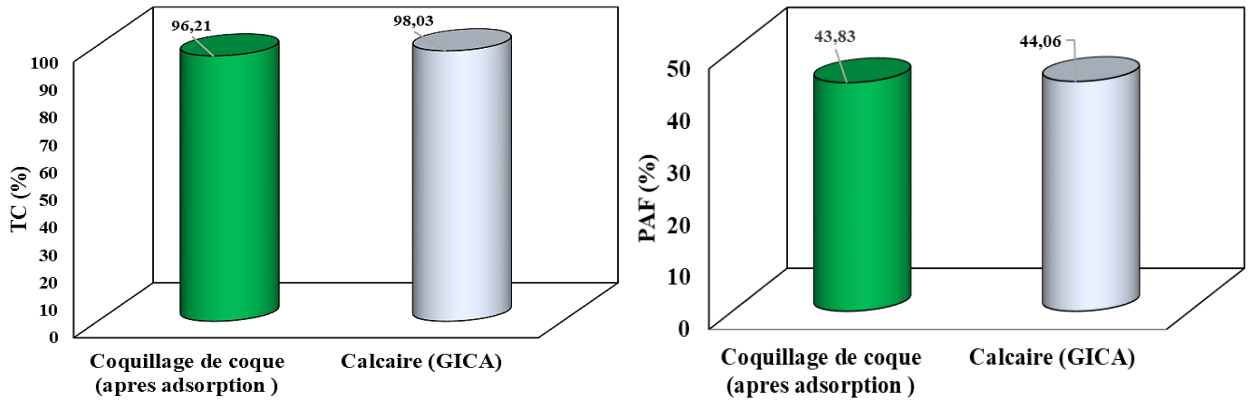


Figure 4.50: Titre chimique (TH) et perte au Feu (PAF) de l'échantillon : expérimentale et de GICA.

D'après la figure (4.50), il a été remarqué que le titre chimique et la perte au feu de l'échantillon étudié (TH=96.21%, PAF= 43.83%) sont proche de ceux de l'échantillon du calcaire (GICA) (TH=98.03%, PAF=44.06%). Cette remarque indique que l'échantillon de coquillage de coque contaminé par les colorants RD 81 et VC-H3G possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques du calcaire GICA. Donc, il est possible de remplacer le calcaire GICA par les coquillages de coque contaminés (résidu de l'adsorption).

b. Compositions chimiques (méthode classique)

D'après le tableau ci-dessous, il a été remarqué que les deux échantillons sont riches en compositions minéraux (CaO, MgO, FeO₃, Al₂O₃, SiO₃), avec une prédominance marquée de l'oxyde de calcium. Les fortes similitudes observées entre les deux échantillons indiquent qu'ils présentent des propriétés physico-chimiques comparables. Il est donc pertinent d'encourager l'idée de remplacer le calcaire GICA par le résidu issu du procédé d'adsorption étudié.

Tableau 4.35 : Compositions chimiques du calcaire GICA et d'échantillon de coquillages de coque.

Eléments (%)	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ SO ₃	SiO ₂	PAF
Calcaire (GICA)	53,28	0.84	1.11	1	0.92	43.15
Coquillage de coque (après adsorption)	53.64	0.23	0.87	1.15	0.28	43.83

4.5.3 Analyse de clinker

a. Compositions chimique (méthode classique)

Selon les résultats illustrés dans le tableau (4.36), il a été remarqué que le clinker produit à partir de notre échantillon contient les mêmes éléments chimiques que l'échantillon classique (commercial) avec l'apparition d'un faible pourcentage de l'élément SO₃²⁻. De plus, une augmentation remarquable du pourcentage de l'oxyde du calcium, du

fer et de la silice. Ces augmentations peuvent s'expliquer par la présence d'argiles riches en oxyde métalliques est principalement la silice. Ces résultats confirment que le clinker produit par les résidus issus du procédé de bio-adsorption est capable de remplacer le clinker classique du GICA.

Tableau 4.36: Compositions chimique du clinker GICA et du clinker de notre échantillon.

éléments	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ SO ₃	SiO ₂	SO ₃	PAF
clinker (GICA)	68.11	0.78	3.18	5.52	21.65	0.35	0.41
clinker (notre échantillon)	68.40	1	3.4	5	21.50	0.4	0.3

b. Composition potentielle

Comme le rapporte la littérature, le clinker contient les composés potentiels suivants : Silicate tricalcique $3\text{CaO},\text{SiO}_2$ (C3S), Silicate bi-calcique $2\text{CaO},\text{SiO}_2$ (C2S), Aluminate tricalcique $3\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), Alumino-ferrite tétra-calcique $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF). La composition potentielle du clinker produit par le GICA et du clinker obtenu à partir du résidu d'adsorption ont été présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.37: Compositions potentielle du clinker GICA et du clinker obtenu à partir du résidu du procédé de bio-adsorption.

éléments	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Total
clinker (GICA)	63.87	12.70	9.24	9.66	95.47
clinker (notre échantillon)	70.09	8.05	8.34	8.82	95.3

Le tableau (4.37) montre que les deux échantillons étudiés possèdent presque les mêmes pourcentages de la composition potentielle. Aussi, le silicate tricalcique et le silicate bicalcique sont majoritaires dans les deux échantillons. Cette observation indique que les deux échantillons possèdent une forte résistance mécanique à long terme. Donc, il est possible de les appliquer dans le domaine de la construction sans aucun risque.



**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE

Le but principal de ce travail est l'application d'un biomatériau naturel à l'état brut dans le processus de bio-adsorption en mode discontinu (batch) et en mode continu (sur colonne) pour dépolluer des eaux colorées synthétiques, un rejet réel, de modéliser et optimiser le taux du processus de la bio-adsorption, ainsi que de valoriser les résidus du procédé dans le but de zéro déchets. La thèse renferme les parties suivantes :

Une caractérisation des propriétés physico-chimiques et morphologiques du biomatériau a conduit aux résultats essentiels suivants :

- Le biomatériau possède un caractère alcalin selon le pH_{pzc} ($pH_{pzc} = 8.01$) et peut être utilisé dans l'adsorption sur colonne en raison de son faible indice de gonflement, de sa faible humidité et de son faible taux de cendres;
- L'analyse ATG-DSC révèle que le biomatériau subit trois étapes d'inflexion de perte de masse jusqu'à une valeur de 43.51 %, impliquant la décarbonatation et la production d'oxyde de calcium (CaO). Il est également à noter que la température maximale de fusion du biomatériau, selon la DSC, est de 898 °C.
- L'analyse FTIR du biomatériau avant et après l'adsorption des colorants indique que ses propriétés physico-chimiques sont conservées (physisorption). De plus, les groupements fonctionnels du biomatériau présentent quatre modes d'étirement : flexion planaire doublement dégénérée O–C–O, flexion plane du CO_3^{2-} , étirement symétrique du CO_3^{2-} , étirement asymétrique du carbonate CO_3^{2-} , ainsi que la présence de vibrations caractéristiques des groupements alkyliques et carboxyliques.
- L'analyse DRX montre que le biomatériau conserve ses propriétés physico-chimiques avant et après le processus de bio-adsorption des colorants textiles. Elle indique également que le coquillage de coque contient du carbonate de calcium représenté par l'aragonite. Ceci est cohérent avec le code de référence du fichier [96-901-5718], qui confirme que le coquillage de coque est constitué d'un seul composant : l'aragonite, de structure cristalline orthorhombique;
- L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du biomatériau à l'état brut indique que le coquillage de coque possède une structure irrégulière en forme d'aiguille, correspondant à des cristaux orthorhombiques en forme de bâtonnets. De plus, l'analyse effectuée après le processus de bio-adsorption montre que les molécules des colorants textiles RD 81, RT et VC-H3G sont adsorbées et retenues sur la surface du bio-adsorbant (CC);

- L'analyse EDX est conforme aux informations obtenues par DRX, ce qui démontre que le biomatériau est entièrement composé de carbonate de calcium de type aragonite. De plus, l'analyse du biomatériau par EDX après la réalisation du processus de bio-adsorption des colorants valide l'idée de fixation des colorants sur la surface du solide par l'apparition de nouveaux éléments chimiques représentant les colorants;
- L'analyse BET (Brunauer–Emmett–Teller) montre que le biomatériau possède une surface spécifique égale à 3,602 m²/g ;

Cette étude a été réalisée sous l'effet des paramètres suivants : temps de contact, dose de bio-adsorbant, concentration initiale des colorants, température, pH et vitesse d'agitation. Les résultats obtenus sont les suivants :

- La bio-adsorption des colorants est efficace dans les conditions expérimentales suivantes : temps de contact = 60 min, dose = 10 g/L, C₀ = 10 mg/L, température = 22 °C, agitation = 300 rpm et pH très acide (pH = 2) pour les colorants RD 81 et VC-H3G. Le même pH a été détecté pour le colorant RT.
- L'étude cinétique de la bio-adsorption des colorants indique que le modèle du pseudo-deuxième ordre est le plus approprié pour prédire la cinétique de fixation des colorants sur le support solide;
- L'étude de l'équilibre du processus de bio-adsorption à partir de différents isothermes montre que le modèle de Langmuir est le plus favorable pour prédire le processus de bio-adsorption
- L'étude thermodynamique montre que les réactions de fixation des colorants sont de type physisorption, exothermiques et spontanées dans la gamme de 22 à 31 °C pour les colorants RT et VC-H3G. En revanche, la réaction de fixation du colorant RD 81 est non spontanée dans l'intervalle de température de 22 à 61 °C;
- L'étude de la sélectivité en système simple (mono-soluté), dans les conditions expérimentales suivantes : temps de contact = 60 min, dose = 10 g/L, C₀ = 10 mg/L, température = 22 °C, vitesse d'agitation = 300 tpm, pH = 6,04, montre que la capacité d'adsorption du colorant VC-H3G est plus grande que celle des colorants RD 81 et RT, respectivement. Cela indique que le colorant VC-H3G est plus sélectif que les autres colorants dans les conditions étudiées. En système binaire, le colorant VC-H3G est plus sélectif que le colorant RT dans le mélange (RT + VC-H3G) au cours du temps de contact de 6 à 45 min. Il est également plus sélectif que le colorant RD 81 dans l'intervalle de temps de 6 à 20 min;

La modélisation et l'optimisation du processus de bio-adsorption en batch ont été

réalisées à l'aide du plan de Box-Behnken, en appliquant la méthodologie de réponse de surface (RSM). Les résultats obtenus pour les systèmes étudiés sont les suivants :

- L'optimisation et la modélisation du processus de bio-adsorption du colorant RD 81 ont été menées en fonction de trois paramètres : la concentration initiale, la dose de bio-adsorbant et le pH. L'étude a révélé un taux d'élimination remarquable du RD 81 ($R = 92,86\%$) dans les conditions optimales suivantes : $C_0 = 10$ mg/L, $r = 10$ g/L et $\text{pH} = 2$.
- L'étude de la sélectivité des colorants a été conduite à l'aide du plan de Box-Behnken en faisant varier : le temps de contact, la dose de bio-adsorbant et le type de colorant. Les résultats indiquent que le colorant RT ($R = 94,79\%$) est plus sélectif que le RD 81 ($R = 90,39\%$) et le VC-H3G ($R = 79,28\%$) dans les conditions optimales suivantes : temps de contact = 60 min, masse = 1.17 g et C_0 du mélange = 10 mg/L.

L'application du biomatériau dans le traitement d'un rejet réel provenant de la station EATIT-Batna a montré une réduction de la turbidité de 70 % pour un rapport $r = 20$ g/L.

Le processus de bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe a été réalisé sous l'effet des paramètres suivants : hauteur de lit, débit de l'alimentation et la concentration des colorants dans le mélange donnent les résultats suivants :

- L'étude paramétrique montre que l'augmentation de la hauteur du lit entraîne une augmentation du temps de percée des colorants. En revanche, une augmentation du débit ou de la concentration initiale du mélange binaire (RD 81 + VC-H3G) provoque une diminution du temps de percée.
- La modélisation cinétique des courbes de percée montre que les modèles de Thomas et Yoon–Nelson permettent de décrire efficacement le processus de bio-adsorption en colonne d'un mélange binaire (RD 81 + VC-H3G). En parallèle, le modèle BDST s'est révélé apte à modéliser l'effet de la hauteur du lit.
- L'étude de sélectivité en colonne indique que le matériau adsorbant présente une affinité plus élevée pour le RD 81 que pour le VC-H3G
- La comparaison entre le système simple et le mélange binaire montre une légère augmentation de la capacité d'adsorption du RD 81 dans le mélange, tandis qu'une forte diminution de la capacité d'adsorption du VC-H3G est observée dans le mélange binaire par rapport au système simple.

La validation de la valorisation des résidus de la bio-adsorption en colonne dans le domaine des cimenteries a été vérifiée par les résultats suivants :

- Les analyses chimiques (TH, PAF, composition chimique) indiquent une grande

similitude entre l'échantillon issu de l'adsorption et le calcaire utilisé par les cimenteries (GICA). Il est donc possible de substituer le calcaire par le résidu de coquillage de coque utilisé dans cette étude

- Les mêmes analyses appliquées au clinker produit à partir des résidus du procédé montrent une conformité avec les caractéristiques du clinker commercial, renforçant la possibilité d'intégrer ce résidu dans les procédés cimentiers

Cette thèse a couvert l'ensemble du cycle de recherche et d'application : la bio-adsorption en mode batch et en colonne à lit fixe, la modélisation et optimisation par plans d'expériences, l'application sur un rejet réel et enfin, la valorisation des résidus dans le domaine de la cimenterie.

À la lumière des résultats obtenus dans cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour approfondir, améliorer et valoriser davantage le processus de bio-adsorption :

- Amélioration de la surface spécifique des coquillages de coques par dopage avec des agents chimiques, en vue d'applications industrielles à grande échelle ;
- Mélange des coquillages de coque avec d'autres bio-adsorbants tels que les coquilles d'œufs ou le marbre, afin d'optimiser l'efficacité du procédé de bio-adsorption en colonne à lit fixe et d'en favoriser l'implantation industrielle ;
- Exploration de nouveaux matériaux possédant une surface spécifique élevée, pour une meilleure élimination des colorants textiles dans les effluents industriels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Natarajan , H.C. Bajaj , R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *J. Environ. Sci.* 65 (2018) 201–22.
- [2] M. El-Habacha, S. Lagdali, A. Dabagh, G. Mahmoudy, A. Assouani, M. Benjelloun, Y. Miyah, S. Iaich, M. Chiban, M. Zerbet, High efficiency of treated-phengite clay by sodium hydroxide for the Congo red dye adsorption: Optimization, cost estimation, and mechanism study, *Environ. Res.* 259 (2024) 119542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119542>.
- [3] M. Zamouche, H. Tahraoui, S. Lemouedda, I. Madoui, S. Mechaty, Z. Laggoun, Z. Triki, M. Kebir, J. Zhang, A. Amrane, L. Mouni, Unlocking the power of walnut shells: enhanced methylene blue adsorption revealed through innovative experimental insights and predictive modeling, *Euro. Mediterr. J. Environ. Integr.* 10 (2025) 195-214 <https://doi.org/10.1007/s41207-024-00630-z>.
- [4] A.K. Behera, K.P. Shadangi, P.K. Sarangi, Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability, *Chemosphere.* 354 (2024) 141702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>.
- [5] Y.A. El Hadj Ali, L. Hejji, N.B. Seddik, A. Azzouz, L. Pérez-Villarejo, M. Stitou, C. Sonne, Remediation of malachite-green dye from textile wastewater using biosorbent almond shell-based cellulose, *J. Mol. Liq.* 399 (2024) 124435. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124435>.
- [6] N.R. M. Tanure, L.C. Maia, L.C. Soares , M.M.C. Elias, G.P. da Silva, E.R. de Azevedo, L.V.A. Gurgel, Removal of a model reactive azo dye from aqueous solution by a bioadsorbent in batch and fixed-bed column modes: Application of the developed technology to a textile wastewater, *Water. Resour. Ind.* 32 (2024) 100261. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100261>.
- [7] S.Dutta, S. Adhikary, S. Bhattacharya, D. Roy, S. Chatterjee, A. Chakraborty, D. Banerjee, A. Ganguly, S. Nanda, P. Rajak, Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation, *J. Environ. Manage.* 353 (2024) 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>.
- [8] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 231 (2022) 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [9] H. Tahraoui, S. Toumi, M. Boudoukhani, N. Touzout, A.N.E.H. Sid, A. Amrane, A.E. Belhadj, M. Hadjadj, Y. Laichi, M. Aboumustapha, M. Kebir, A. Bouguettoucha, D. Chebli, A.A. Assadi, J. Zhang, Evaluating the Effectiveness of Coagulation–Flocculation Treatment Using Aluminum Sulfate on a Polluted Surface Water Source: A Year-Long Study, *Water.* 16 (2024) 400. <https://doi.org/10.3390/w16030400>.
- [10] U. Sengupta, M. Periyasamy, J. Satra, S. Mukhopadhyay, A. Kar, Controlled and automatic fabrication of ultra small SnO₂-CdS nano-heterojunction via continuous flow method designed for photochemical treatment of dye contaminated natural water resources, *J. Ind. Eng. Chem.* 134 (2024) 399–414. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.004>.

- [11] A. Hasnaoui, M. Chikhi, F. Balaska, W. Seraghni, M. Boussemmghoune, N. Dizge, Electrocoagulation employing recycled aluminum electrodes for methylene blue remediation, *Des. Water. Treat.* 319 (2024) 100453. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100453>.
- [12] N.I. Setianingsih, Hadiyanto, M.A. Budihardjo, R. Yuliasni, H. Vistanty, A. Mukimin, Sudarno, Characteristics and performance of aerobic granular sludge technology in the treatment of real batik textile wastewater, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 22 (2025) 2917-2930. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05832-0>.
- [13] K. Parmar, B.R. Shah, J.P. Ruparelia, U.D. Patel, Anaerobic Treatment of Real Dye Wastewater Using a Modified Internal Circulation Reactor, *J. Environ. Eng.* 15 (2024) 04023092. <https://doi.org/10.1061/JOEEDU.EEENG-7436>
- [14] G.V.S.R. Pavan Kumar, K.A. Malla, B. Yerra, K. Srinivasa Rao, Removal of Cu(II) using three low-cost adsorbents and prediction of adsorption using artificial neural networks, *Appl. Water. Sci.* 9 (2019) 44
- [15] N.K. Mondal, S. Chakraborty, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Appl. Water. Sci.* 10 (2020) 61. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1142-2>.
- [16] N.E.H. Slama, G. Masmoudi, M. Fizer, A. Mahdhi, R. Mariychuk, H. Dhaouadi, Dark blue azo dye degradation by the electro-Fenton process and reaction mechanism prediction via theoretical Fukui function analysis, *New. J. Chem.* 48 (2024) 16369–79. <https://doi.org/10.1039/D4NJ02367F>.
- [17] K. Matabola, M. Teboho, K. Sikhwivhilu, T. Mokhothu, M. Mochane, Poly(vinyl alcohol) (PVA)-based nanofibers materials for azo dye adsorption: an overview, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 7029-7054. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04666-y>
- [18] A.A. Bhutto, J.A. Baig, Sirajuddin, T.G. Kazi, R. Sierra-Alvarez, K. Akhtar, S. Hussain, H.I. Afridi, A. Hol, S. Samejo, Biosynthesis and Analytical Characterization of Iron Oxide Nanobiocomposite for In-Depth Adsorption Strategy for the Removal of Toxic Metals from Drinking Water, *Arab. J. Sci. Eng.* 48 (2023) 7411–24. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07477-y>.
- [19] Y. Si, J. Li, B. Cui, D. Tang, L. Yang, V. Murugadoss, S.K. Maganti, M. Huang, Z. Guo, Janus phenol–formaldehyde resin and periodic mesoporous organic silica nanoadsorbent for the removal of heavy metal ions and organic dyes from polluted water, *Adv. Compos. Hybrid. Mater.* 5 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00446-x>.
- [20] S.N.F. Moideen, M.F. Md Din, M. Ponraj, M.B. Mohd Yusof, Z. Ismail, A.R. Songip, S. Chelliapan, Wasted cockle shell (*Anadara granosa*) as a natural adsorbent for treating polluted river water in the fabricated column model (FCM), *Des. Water. Treat.* 57 (2016) 16395–403. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1082939>.
- [21] M. Kebir, H. Tahraoui, M. Chabani, M. Trari, N. Noureddine, A.A. Assadi, A. Amrane, N. Ben Hamadi, L. Khezami, Water Cleaning by a Continuous Fixed-Bed Column for Cr(VI) Eco-Adsorption with Green Adsorbent-Based Biomass: An Experimental Modeling Study, *Processes.* 11 (2023) 363. <https://doi.org/10.3390/pr11020363>
- [22] N. Ridzwan, N.A. Aziz, N.A. Akbar, Z.A. Ghani, N. Hamzah, N.S. Mohd Zin, Removal of Mn and Cu Ions in Synthetic Wastewater Using Dried Cockle Shell, *Environ. Ecol. Res.* 10 (2022) 31–43. <https://doi.org/10.13189/eer.2022.100104>.

- [23] B.C. Condurache, C. Cojocaru, A. Bargan, P. Samoila, V. Harabagiu, Dynamic Adsorption of a Cationic Dye onto Wool Fibers as Column-Filling Media: Response Surface Optimization and Fixed-Bed Adsorption Modeling, *Materials*. 17 (2024) 17:790. <https://doi.org/10.3390/ma17040790>.
- [24] G. Guo, T. Muhammad, A. Dolkun, J. Gao, Fixed-bed adsorption kinetics study of plant total flavonoids based on a flow-injection online spectrophotometric method, *Sep. Purif. Technol.* 339 (2024) 126554. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126554>.
- [25] K.M. Rachna, F.L. Gbawoquiya, A.M. Doud, M. Khan, S. Kakroo, K. Ghailan, H.A.M. Adam, B.I.Y. Adam, P.K. Singh, A Comparative study on the Removal of different dyes from aqueous medium using Zinc Ferrite Nanocomposite and Rice Husk Adsorbents, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 21 (2024) 100917. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.100917>.
- [26] A. Lawal, A. Abdulsalam, Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution Using Orange Peel as a Low Cost Adsorbent, *J. Turk. Chem. Soc. Sect. Chem.* 11 (2024) 39–46. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1313059>.
- [27] A. Khalfaoui, A. Benalia, Z. Laggoun, R. Bouchareb, I. Zaamta, R. Melloul, A. Menasria, S. Merouani, A. Pizzi, K. Derbal, Effective synthesis and application of artichoke and orange peels-based bio-sorbents for Ketoprofen removal from wastewater: Process optimization using Factorial methodology, *Des. Water. Treat.* 317 (2024) 100197. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100197>.
- [28] A. Husnain, D.A. Umer, A. Azam, Novel Biosorption Method for Eliminating Methylene Blue Dye from Wastewater Using Sweet Potato Peels, *Research. Square*. 2024. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5014317/v1>.
- [29] T. Karaca, T.H. Doğan, Removal of water in waste transformer oil considered as an alternative fuel by a factory tea waste-based adsorption process, *Biomass. Convers. Biorefinery*. 14(2024) 8917-8930. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03365-5>.
- [30] A. El Jery, H.S.K. Alawamleh, M.H. Sami, H.A. Abbas, S.S. Sammen, A. Ahsan, M.A. Imteaz, A. Shanableh, M. Shafiquzzaman, H. Osman, N. Al-Ansari, Isotherms, kinetics and thermodynamic mechanism of methylene blue dye adsorption on synthesized activated carbon, *Sci. Rep.* 14 (2024) 970. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50937-0>.
- [31] Y. Hui, R. Liu, J. Lan, T. Sun, A. Xu, Recyclable chitosan adsorbent: Facile functionalization strategy, excellent removal capacity of dyes and adsorption mechanism, *Chemosphere*. 359 (2024) 142291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142291>.
- [32] A. Sarkar, N. Mushahary, F. Basumatary, B. Das, S.F. Basumatary, K. Venkatesan, M. Selvaraj, S.L. Rokhum, S. Basumatary, Efficiency of montmorillonite-based materials as adsorbents in dye removal for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 112519. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112519>.
- [33] V. Sodha, H. Koshti, R. Gaur, R. Bandyopadhyay, S. Shahabuddin, Investigation on the adsorption of cationic dyes and heavy metal ions on zeolite HY from aqueous solution, *Mater. Today. Proc.* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.12.048>.
- [34] A.L. Srivastav, L. Rani, P. Sharda, A. Patel, N. Patel, V.K. Chaudhary, Sustainable biochar adsorbents for dye removal from water: present state of art and future directions, *Adsorption*. 30 (2024) 1791–804. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00522-2>.

- [35] D. Bekchanov, M. Mukhamediev, S. Yarmanov, P. Lieberzeit, A. Mujahid, Functionalizing natural polymers to develop green adsorbents for wastewater treatment applications, *Carbohydr. Polym.* 323 (2024) 121397. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121397>.
- [36] P. Puri, S.K. Nandar, S. Kathuria, V. Ramesh, Effects of air pollution on the skin: A review, *Indian. J. Dermatol. Venereol. Leprol.* 83 (2017) 415. <https://doi.org/10.4103/0378-6323.199579>.
- [37] S. Negi, S. Batoye, K. Singh, J.S. Waraich, Environmental Pollution, Its Causes and Impact on Ecosystem, *New Front. Nanomater. Environ. Sci.* (2021) 1–22. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9239-3_1.
- [38] P.B. Reddy, S.S. Rawat, Assessment of aquatic pollution using histopathology in fish as a protocol, *Int. Res. J. Environ. Sci.* 2 (2013) 79–82.
- [39] F.W. Owa, Water pollution: sources, effects, control and management, *Int. Lett. Nat. Sci.* 03 (2014).
- [40] P.K. Singh, U. Kumar, I. Kumar, A. Dwivedi, P. Singh, S. Mishra, C.S. Seth Sharma RK, Critical review on toxic contaminants in surface water ecosystem: sources, monitoring, and its impact on human health, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31 (2024) 56428–56462. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34932-0>.
- [41] F.O. Ajibade, B. Adelodun, K.H. Lasisi, O.O. Fadare, T.F. Ajibade, N.A. Nwogwu, I.D. Sulaymon, A.Y. Ugya, H.C. Wang, A. Wang, Environmental pollution and their socioeconomic impacts, *Microbe. Mediat. Remediat. Environ. Contam.* (2021) 321–54.
- [42] S. Yadav, K.S. Tiwari, C. Gupta, M.K. Tiwari, A. Khan, S.P. Sonkar, A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives, *Results. Chem.* 5 (2023) 100733. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100733>.
- [43] J.R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, Colour and art: A brief history of pigments, *Opt. Laser. Technol.* 38 (2006) 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.005>.
- [44] E.O. Alegbe, T.O. Uthman, A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes, *Heliyon.* 10 (2024) e33646. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>
- [45] M. Yusuf, M. Shabbir, F. Mohammad, Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects, *Nat. Prod. Bioprospecting.* 7 (2017) 123–45. <https://doi.org/10.1007/s13659-017-0119-9>.
- [46] R. Jamee, R. Siddique, Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach, *Eur. J. Microbiol. Immunol.* 9 (2019) 114–8. <https://doi.org/10.1556/1886.2019.00018>.
- [47] E. Hagan, J. Poulin, Statistics of the early synthetic dye industry, *Herit. Sci.* 9 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00493-5>.
- [48] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Appl. Water. Sci.* 7 (2017) 3407–3445. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.
- [49] G. Sriram, A. Bendre, E. Mariappan, T. Altalhi, M. Kigga, Y.C. Ching, H-Y. Jung, B. Bhaduri, M. Kurkuri, Recent trends in the application of metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of toxic dyes and their removal mechanism-a review, *Sustain. Mater. Technol.* 31 (2022) e00378. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00378>
- [50] S.M. Anisuzzaman, C.G. Joseph, C.K. Pang, N.A. Affandi, S.N. Maruja, V. Vijayan, Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater: A Short Review, *Chem. Engineering.* 6 (2022) 58. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6040058>.

- [51] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity, An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, *J. Environ. Manage.* 191 (2017) 35–57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>.
- [52] M.S. Mohamad Amran, D.K. Mahmoud, A.K. Wan Azlina Wan, I. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*. 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [53] S. Mehra, M. Singh, P. Chadha, Adverse Impact of Textile Dyes on the Aquatic Environment as well as on Human Beings, *Toxicol. Int.* 28 (2021) 165. <https://doi.org/10.18311/ti/2021/v28i2/26798>.
- [54] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 209 (2014) 172–84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [55] L. Chungkrang, S. Bhuyan, A.R. Phukan, Natural Dyes: Extraction and Application, *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 10 (2021) 1669–1677. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2021.1001.195>.
- [56] S. Mandal, J. Venkatramani, A review of plant-based natural dyes in leather application with a special focus on color fastness characteristics, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 48769–48777. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26281-1>.
- [57] H.B. Slama, A. Chenari Bouket, Z. Pourhassan, F.N. Alenezi, A. Silini, H. Cherif-Silini, T. Oszako, L. Luptakova, P. Golińska, L. Belbahri, Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods, *Appl. Sci.* 11 (2021) 6255. <https://doi.org/10.3390/app11146255>.
- [58] C. Osagie, A. Othmani, S. Ghosh, A. Malloum, Z. Kashitarash Esfahani, S. Ahmadi, Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review, *J. Mater. Res. Technol.* 14 (2021) 2195–2218. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.085>.
- [59] N. Tripathi, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *IOSR. J. Appl. Chem.* 5 (2013) 91–108. <https://doi.org/10.9790/5736-5391108>.
- [60] E. Franciscon, A. Zille, F. Fantinatti-Garboggini, I.S. Silva, A. Cavaco-Paulo, L.R. Durrant, Microaerophilic–aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Klebsiella* sp. strain VN-31, *Process. Biochem.* 44 (2009) 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.12.009>.
- [61] A. Rane, S.J. Joshi, Biodecolorization and Biodegradation of Dyes: A Review, *Open. Biotechnol. J.* 15 (2021); <https://doi.org/10.2174/1874070702115010097>.
- [62] R. Alam, F.C. Ardiati, N.N. Solihat, M.B. Alam, S.H. Lee, D.H.Y. Yanto, T. Watanabe, S. Kim, Biodegradation and metabolic pathway of anthraquinone dyes by *Trametes hirsuta* D7 immobilized in light expanded clay aggregate and cytotoxicity assessment, *J. Hazard. Mater.* 405 (2021) 124176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124176>.
- [63] H. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Rev. Sci. L'eau. J. Water. Sci.* 24 (2011) 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- [64] A.K. Tolkou, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, Removal of anthraquinone dye from wastewaters by hybrid modified activated carbons, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 73688–73701. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27550-9>.
- [65] S. Sen, S. Raut, S. Raut, Mycoremediation of anthraquinone dyes from textile industries: a mini-review, *Bio.Technologia.* 104 (2023) 85–91. <https://doi.org/10.5114/bta.2023.125088>.

- [66] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon*. 5 (2019) e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- [67] N. Hemashenpagam, S. Selvajeyanthi, Textile dyes and their effect on human beings. In : *Nanohybrid materials for treatment of textiles dyes*, Singapore. (2023) 41–60. https://doi.org/10.1007/978-981-99-3901-5_3.
- [68] S. Benkhaya, S. M' rabet, A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorg. Chem. Commun.* 115 (2020) 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [69] R.E. Aouel. Correspondant au 23 avril 2006 n.d.
- [70] S. Al Arni, S. Ghareba, C. Solisio, M.S. Alves Palma, A. Converti. Methods of Reactive Red 141 Dye Decolorization, Treatment, and Removal from Industrial Wastewaters: A Critical Review, *Environ. Eng. Sci.* 38 (2021) 577–591. <https://doi.org/10.1089/ees.2020.0338>.
- [71] V.D. Gosavi, S. Sharma, A General Review on Various Treatment Methods for Textile Wastewater (2013).
- [72] D. Bhatia, N.R. Sharma, J. Singh, R.S. Kanwar, Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47 (2017) 1836–1876. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>.
- [73] M.D. Touhidul Islam, T. Islam, T. Islam, M.D. Reazuddin Repon, Synthetic Dyes for Textile Colouration: Process, Factors and Environmental Impact, *Text. Leather. Rev.* 5 (2022) 327–373. <https://doi.org/10.31881/TLR.2022.27>.
- [74] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, YA-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 231 (2022) 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [75] R. Ragadhita, A.B.D. Nandiyanto, How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations, *Indones. J. Sci. Technol.* 6 (2021) 205–234.
- [76] Y. Vieira, M.S. Netto, É.C. Lima, I. Anastopoulos, M.L.S. Oliveira, G.L. Dotto, An overview of geological originated materials as a trend for adsorption in wastewater treatment, *Geosci. Front.* 13 (2022) 101150. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101150>.
- [77] A. Gamage, N. Jayasinghe, P. Thiviya, M.L.D. Wasana, O. Merah, T. Madhujith, J.R. Koduru, Recent Application Prospects of Chitosan Based Composites for the Metal Contaminated Wastewater Treatment, *Polymers.* 15 (2023) 1453. <https://doi.org/10.3390/polym15061453>.
- [78] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [79] M. Zbair, S. Bennici, Survey Summary on Salts Hydrates and Composites Used in Thermochemical Sorption Heat Storage: A Review, *Energies.* 14 (2021) 3105. <https://doi.org/10.3390/en14113105>.
- [80] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir Evrendilek, F. Zerrouq, S. Lairini, Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 103031. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>.
- [81] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, A. Muhammad, Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review, *Caliphate. J. Sci. Technol.* 4 (2022) 20–6. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.

- [82] A.M. Elgarahy, K.Z. Elwakeel, S.H. Mohammad, G.A. Elshoubaky, A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process, *Clean. Eng. Technol.* 4 (2021) 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>.
- [83] N. Boualla, A. Benziane, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkhah d'Oran, *Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol.* 7 (2011).
- [84] C.F. Mok, Y.C. Ching, F. Muhamad, N.A. Abu Osman, N.D. Hai, C.R. Che Hassan, Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 775–793. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01656-4>.
- [85] E. Rápó, S. Tonk, Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021), *Molecules.* 26 (2021) 5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
- [86] L. Dutta, G.K. Sethi, S. Dey, A Comprehensive and Critical Assessment on the Efficiency of Natural and Synthetic Adsorbents for the Removal of Recalcitrant Malachite Green from Water: Present Level and Future Perspectives, *Korean. J. Chem. Eng.* 41 (2024) 589–607. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00114-4>.
- [87] V. Bolis, Fundamentals in Adsorption at the Solid-Gas Interface. Concepts and Thermodynamics, *Calorim. Therm. Methods. Catal.* 154 (2013) 3–50. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_1.
- [88] P. Vyawahare, H. Tun, M.W. Vaughn, C-C. Chen, From Langmuir isotherm to Brunauer–Emmett–Teller isotherm, *AIChE. J.* 68 (2022) e17523. <https://doi.org/10.1002/aic.17523>.
- [89] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure. Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [90] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, I.P. Parkin, Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs, *Small. Methods.* 2 (2018) 1800173. <https://doi.org/10.1002/smt.201800173>.
- [91] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [92] Rahman, Muttakin, Pal, Shafiullah, Saha, A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms, *Energies.* 12 (2019) 4565. <https://doi.org/10.3390/en12234565>.
- [93] M. Alaqarbeh, Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review, *RHAZES. Green. Appl. Chem.* 13 (2021) 43–51. <https://doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283>.
- [94] M. Faical, M. Talbi, M. el Kouali, A. Moussaoui, Élimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel «les pelures de bananes», mémoire de Master, Université Hasan II Casablanca, (2012).
- [95] K.G. Akpomie, J. Conradie, K.A. Adegoke, K.O. Oyedotun, J.O. Ighalo, J.F. Amaku, C. Olisah, A.O. Adeola, K.O. Iwuozor, Adsorption mechanism and modeling of radionuclides and heavy metals onto ZnO nanoparticles: a review, *Appl. Water. Sci.* 13 (2023) 1–24. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01827-9>.
- [96] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean. J. Chem. Eng.* 32 (2015) 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.

- [97] A. Aldemir, A. Turan, A. R. Kul, H. Koyuncu, Comprehensive investigation of Basic Red 46 removal by pinecone adsorbent: experimental, isotherm, kinetic and thermodynamic studies." *International. J. Env.Sci. and Tech.* 20 (2023): 2601-2622. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04456-6>.
- [98] J.M. Jabar, Y.A. Odusote, K.A. Alabi, I.B. Ahmed, Kinetics and mechanisms of congo-red dye removal from aqueous solution using activated Moringa oleifera seed coat as adsorbent, *Appl. Water. Sci.* 10 (2020) 136. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01221-3>.
- [99] H. Patel, Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 10409–10426. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>.
- [100] D.S. Malik, C.K. Jain, A.K. Yadav, Heavy Metal Removal by Fixed-Bed Column – A Review, *Chem. Bio. Eng. Rev.* 5 (2018) 173–9. <https://doi.org/10.1002/cben.201700018>.
- [101] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg, Removal of Lead(II) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon: Batch and Column Studies, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.032>.
- [102] C.R. Girish, V.R. Murty, Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Lantana camara, Forest Waste: Packed Bed Studies and Prediction of Breakthrough Curves, *Environ. Process.* 2 (2015) 773–796. <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0117-z>.
- [103] A. Thirunavukkarasu, R. Nithya, R. Sivashankar, Continuous fixed-bed biosorption process: A review, *Chem. Eng. J. Adv.* 8 (2021) 100188. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100188>.
- [104] H. AKSAS, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université Mhamed Bougara, (2013).
- [105] H. Patel, Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Appl. Water. Sci.* 9 (2019) 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.
- [106] Z. Chowdhury, S.B. Abd Hamid, S. Zain, Evaluating Design Parameters for Breakthrough Curve Analysis and Kinetics of Fixed Bed Columns for Cu(II) Cations Using Lignocellulosic Wastes, *BioResources.* 10 (2014) . <https://doi.org/10.15376/biores.10.1.732-749>.
- [107] V. Parimelazhagan, G. Jeppu, N. Rampal, Continuous Fixed-Bed Column Studies on Congo Red Dye Adsorption-Desorption Using Free and Immobilized Nelumbo nucifera Leaf Adsorbent, *Polymers.* 14 (2021) 54. <https://doi.org/10.3390/polym14010054>.
- [108] P. Muthamilselvi, R. Karthikeyan, A. Kapoor, S. Prabhakar, Continuous fixed-bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder, *Int. J. Ind. Chem.* 9 (2018) 379–390. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0166-z>.
- [109] S.M. Alardhi, T.M. Albayati, J.M. Alrubaye, Adsorption of the methyl green dye pollutant from aqueous solution using mesoporous materials MCM-41 in a fixed-bed column, *Heliyon.* 6 (2020) e03253. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03253>.
- [110] W.M. Golie, S. Upadhyayula, Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite, *J. Water. Process. Eng.* 12 (2016) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.007>.
- [111] M.D. Yahya, H. Abubakar, K.S. Obayomi, Y.A. Iyaka, B. Suleiman, Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu (II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column, *Results. Eng.* 6 (2020) 100113. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100113>.

- [112] M. Danish, K.B. Ansari, M. Danish, N.A. Khan, R.A. Aftab, S. Zaidi, M.S. Khan, M.K. Al Mesfer, M.A. Qyyum, A-S. Nizami, Developing convective–dispersive transport model to characterize fixed-bed adsorption of lead (II) over activated tea waste biosorbent, *Biomass. Convers. Biorefinery*. 12 (2022) 4291–4305. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02130-4>.
- [113] A. Satya, A. Harimawan, G. Sri Haryani, M.A.H. Johir, L.N. Nguyen, L.D. Nghiem, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, T. Setiadi, Fixed-bed adsorption performance and empirical modeling of cadmium removal using adsorbent prepared from the cyanobacterium *Aphanothece* sp cultivar, *Environ. Technol. Innov.* 21 (2021) 101194. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101194>.
- [114] U.A. Patrick, U. Cosmas, Studying and modeling dynamic adsorption of lead (II) ion onto fixed bed column of activated carbon of plantain peels and bamboo, *Sci. J. Environ. Eng. Res.* 2016 (2016) 1-16.
- [115] İ. Ali, S. Dahiya, T. Khan, Removal of Direct Red 81 Dye from Aqueous Solution by Native and Citric Acid Modified Bamboo Sawdust - Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses, *Gazi. Univ. J. Sci.* 25 (2012) 59–87.
- [116] M. Momen Heravi, A. Kodabande, M. R. Bozorgmehr, T. Ardalán, P. Ardalán, Kinetic and Thermodynamic Studies on Biosorption of Direct Red 81 from Aqueous Solutions by Chamomilla Plant, *J. Chem. Health. Risks.* (2012) 37-43.
- [117] M.A. Hossein, H. Behzad, Removal of Reactive Red 120 and Direct Red 81 dyes from aqueous solutions by Pumice, *Res. J. Chem. Environ.* 16 (2012) 62-68
- [118] N. Sharma, D.P. Tiwari, S.K. Singh, Efficiency of Chemically Treated Potato Peel and Neem Bark for Sorption of Direct Red-81 Dye From Aqueous Solution, *Rasayan J. Chem.* 7 (2014) 399–409.
- [119] M.M Heravi, P. Ardalán, A. Vafaie, Equilibrium and Kinetic Studies of Direct Red Biosorption onto Modified Silk Maze As An Economical Biosorbent, *J. Chem. Health. Risks.* (2014) 63–73.
- [120] S. Khamparia, D. Jaspal, Adsorptive removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution onto *Argemone mexicana*, *Sustain. Environ. Res.* 26 (2016) 117–23. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.002>.
- [121] M. Nozari, Removal of Direct Red 81 dye from aqueous solution using neutral soil containing copper, *Des. Water. Treat.* 86 (2018) 213–220. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21332>.
- [122] M. Dehghani, M. Nozari, A. Fakhraei Fard, M. Ansari Shiri, N. Shamsedini, Direct red 81 adsorption on iron filings from aqueous solutions; kinetic and isotherm studies, *Environ. Technol.* 40 (2019) 1705–1713. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1428228>.
- [123] A. Aly, M. Abd El-Wahab, S. Hassan, I. Abd El-Ghany, A. Farrag, Utilization of Sugar Beet Industrial filter cake waste for removal of direct red 81 from aqueous solution, *Egypt. Sugar. J.* 16 (2021) 77–96. <https://doi.org/10.21608/esugj.2021.207985>.
- [124] S.A. Figueiredo, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies, *Water. Res.* 39 (2005) 4142–4152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.036>.
- [125] H. Patel, R.T. Vashi, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of reactive dyes onto activated guava leaf powder, *Fresenius. Environ. Bull.* 20 (2011) 561–568.
- [126] K. Budin, Y. Subramaniam, R. Tair, S.A. Mohd Ali, The ability of crab and cockle shell to adsorb lead and chromium from industrial effluent, *IOSR. J. Environ. Sci. Toxicol. Food. Technol.* 8 (2014) 4–6. <https://doi.org/10.9790/2402-081210406>.

- [127] D.T. Ayodele, F.A. Adekola, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) and zinc (II) Ions onto cockle shell powder, FUW. Trends. Sci. Technol. J. 1 (2016) 1–10.
- [128] Z. Daud, M.H. Abubakar, A.A. Kadir, A.A.A. Latiff, H. Awang, A.A. Halim, A. Marto, Adsorption studies of leachate on cockle shells, Geomate. J. 12 (2017) 46–52.
- [129] Z. Daud, M. Hijab Abubakara, A. Abdul Kadira, Ab A. Abdul Latiffa, H. Awangc, A. Abdul Halimd, A. Martoe, Batch Study on COD and Ammonia Nitrogen Removal Using Granular Activated Carbon and Cockle Shells, Int. J. Eng. 30 (2017) 937-944 <https://doi.org/10.5829/ije.2017.30.07a.02>.
- [130] A.F. Tantri, M. Lamid, S. Sugijanto, Application of Cockle (*Anadara granosa*) Shell Waste as an Adsorbent of Heavy Metal Cadmium (Cd), Copper (Cu), and Lead (Pb), J. Aquac. Fish. Health. 11 (2021) 97–105. <https://doi.org/10.20473/jafh.v11i1.26916>.
- [131] N.Z. Kasim, N.A.A. Abd Malek, N.S. Hairul Anuwar, N.H. Hamid, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using waste chicken bone and waste cockle shell, Mater. Today. Proc. 31 (2020) A1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.687>.
- [132] N.B. Mohd Zain, N.J. Md Salleh, N.F. Hisamuddin, S. Hashim, N.H. Abdullah, Adsorption of Phosphorus Using Cockle Shell Waste, Ind. Domest. Waste. Manag. 2 (2022)30–38. <https://doi.org/10.53623/idwm.v2i1.81>.
- [133] P. Panpho, N. Vittayakorn, R. Sumang, Synthesis, Scrutiny, and Applications of Bio-Adsorbents from Cockle Shell Waste for the Adsorption of Pb and Cd in Aqueous Solution, Crystals. 13 (2023) 552. <https://doi.org/10.3390/cryst13040552>.
- [134] A. Nayeem, F. Mizi, M.F. Ali, J.H. Shariffuddin, Utilization of cockle shell powder as an adsorbent to remove phosphorus-containing wastewater, Environ. Res. 216 (2023) 114514. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114514>.
- [135] W-P. Low, L.D. Min, F-L. H-P. Chang, Y.Y. Lee, N.A. Rahman, E. Jusli, Removal of Organic Matters, Nutrients, and Suspended Solids Using Cockle Shell, *J. of Eng. Sci. Tech.* 19 (2024) 106–117.
- [136] T-H. Nguyen, C-H. Nhan, K-V. Le, P-K. Huynh, T.K. Phung, A. V. Tran Anh, Fixed Bed Column Studies for the Adsorption of Cadmium onto Cockle Shell (*Anadara Granosa*) Powder, Chem. Eng. Trans. 83 (2021) 259–264. <https://doi.org/10.3303/CET2183044>.
- [137] L. Latrous El Atrache, R. Ben Sghaier, B. Bejaoui Kefi, V. Haldys, M. Dachraoui, J. Tortajada, Factorial design optimization of experimental variables in preconcentration of carbamates pesticides in water samples using solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray–mass spectrometry determination, Talanta. 117 (2013) 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.032>.
- [138] N. Lahoud, J. Faucher, D. Malec, P. Maussion, Electrical Aging of the Insulation of Low-Voltage Machines: Model Definition and Test With the Design of Experiments, IEEE. Trans. Ind. Electron. 60 (2013) 4147–4155. <https://doi.org/10.1109/TIE.2013.2245615>.
- [139] R. Francois, Modélisation par la méthode du plan d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thesis. Institut National Polytechnique. (2007).
- [140] M. Pillet, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*, Maurice Pillet. (2001).

- [141] K. EL haduuf, Elaboration d'un nouveau matériau et utilisation des techniques électrochimiques et membranaires pour la dépollution des eaux colorées de textiles, Thesis. Université 20Août 1955. (2023).
- [142] T. Silou, M. Malanda, L. Loubaki, Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *Cymbopogon citratus* grâce à un plan factoriel complet 23, *J. Food. Eng.* 65 (2004) 219–223.
- [143] M. Buragohain, C. Mahanta, A novel approach for ANFIS modelling based on full factorial design, *Appl. Soft. Comput.* 8 (2008) 609–625. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2007.03.010>.
- [144] E. Shakeri, M. Mousazadeh, H. Ahmadpari, I. Kabdasli, H.A. Jamali, N.S. Graça, M.M. Emamjomeh, Electrocoagulation-flotation treatment followed by sedimentation of carpet cleaning wastewater: optimization of key operating parameters via RSM-CCD, *Des. Water Treat.* 227 (2021) 163–76. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27307>.
- [145] A.R.A. Aziz, S.A. Aziz, Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Kenaf-Epoxy as Noise Absorber, *IOP. Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 454 (2018) 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012001>.
- [146] A.R. Shah, H. Tahir, H.MK. Ullah, A. Adnan, Optimization of Electrocoagulation Process for the Removal of Binary Dye Mixtures Using Response Surface Methodology and Estimation of Operating Cost, *Open. J. Appl. Sci.* 7 (2017) 458–84. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2017.79034>.
- [147] I. Trawczyńska, S. Kwiatkowska-Marks, Application of Response Surface Methodology for Optimization of the Biosorption Process from Copper-Containing Wastewater, *Molecules.* 28 (2023) 444. <https://doi.org/10.3390/molecules28010444>.
- [148] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review, *Water. Sci. Technol.* 69 (2014) 464–478.
- [149] J.GOUPEY, L.CREIGHTON, *Introduction aux plans d'expériences, 3^{ème} édition*. Hachette. (2006).
- [150] C.E. Onu, B.N. Ekwueme, P.E. Ohale, C.P. Onu, C.O. Asadu, C.C. Obi, K.T. Dibia, O.O. Onu, Decolourization of bromocresol green dye solution by acid functionalized rice husk: Artificial intelligence modeling, GA optimization, and adsorption studies, *J. Hazard. Mater. Adv.* 9 (2023) 100224. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100224>.
- [151] M. Isam, L. Baloo, A. Chabuk, A. Majdi, N. Al-Ansari, Optimization and modelling of Pb (II) and Cu (II) adsorption onto red algae (*Gracilaria changii*)-based activated carbon by using response surface methodology, *Biomass. Convers. Biorefinery.* 14 (2024) 16799-16818. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04150-8>.
- [152] R. Velázquez-Castillo, J. Reyes-Gasga, D.I. García-Gutierrez, M. Jose-Yacaman, Nanoscale characterization of nautilus shell structure: An example of natural self-assembly, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 1484–9. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0190>.
- [153] M. Cavazzuti, *Optimization methods: from theory to design scientific and technological aspects in mechanics*, Springer. science. & business. media. (2012).
- [154] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta.* 76 (2008) 965–977.
- [155] A. Imessaoudene, S. Cheikh, A. Hadadi, N. Hamri, J-C. Bollinger, A. Amrane, H. Tahraoui, A. Manseri, L. Mouni, Adsorption Performance of Zeolite for the Removal of Congo Red Dye: Factorial Design Experiments, Kinetic, and

- Equilibrium Studies, Separations. 10 (2023) 57. <https://doi.org/10.3390/separations10010057>.
- [156] M.M. Saleem, A. Somá, Design of experiments based factorial design and response surface methodology for MEMS optimization, *Microsyst. Technol.* 21 (2015) 263–276. <https://doi.org/10.1007/s00542-014-2186-8>.
- [157] Z. Zmirli, A. Driouich, S. El Harfaoui, A. Mohssine, H. Mountacer, B. Sallek, H. Chaair, Assessment of the principal factors influencing the silver cyanidation process by using Plackett-Burman experimental design, *Sci. Afr.* 16 (2022) e01137. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01137>.
- [158] S. Mansouri, N. Elhammoudi, S. Aboul Hrouz, M. Mouiya, L. Makouki, A-I. Chham, A. Abourriche, H. Hannache, M.M. Oumam, Elaboration of novel adsorbent from Moroccan oil shale using Plackett–Burman design, *Chem. Int.* 4 (2018) 7-14
- [159] M. Dąbrowska, A. Sommer, I. Sinkiewicz, A. Taraszkiewicz, H. Staroszczyk, An optimal designed experiment for the alkaline hydrolysis of feather keratin, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 24145–24154. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17649-2>.
- [160] F. Manuel Reyes-Cruz, J. Deisy Santamaría-Juárez, M. Sánchez-Cantú, R. Quintana-Solórzano, Optimization of the catalytic production of methyl stearate by applying response surface Box–Behnken design: an intensified green option for high-cetane biofuel manufacture, *RSC. Adv.* 14 (2024) 17990–18002. <https://doi.org/10.1039/D4RA02750G>.
- [161] J.L. Goupy, *Pratiquer les plans d'expériences*, (2005).
- [162] C. Combes, B. Miao, R. Bareille, C. Rey, Preparation, physical–chemical characterisation and cytocompatibility of calcium carbonate cements, *Biomaterials.* 27 (2006) 1945–1954. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.09.026>.
- [163] A. Shafiu Kamba, M. Ismail, T.A. Tengku Ibrahim, Z. ZAB, Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystals from Cockle Shell Powder (*Anadara granosa*), *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/398357>.
- [164] M.E. Hoque, Processing and Characterization of Cockle Shell Calcium Carbonate (CaCO₃) Bioceramic for Potential Application in Bone Tissue Engineering, *J. Mater. Sci. Eng.* 2 (2013) 132. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000132>.
- [165] M. Rocroy, Etat de l'art sur la biologie des coques (C. edule), les causes de mortalité et les épisodes de mortalité sur le littoral des Hauts de France, 10 (2020)
- [166] T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol, I. Villaescusa, Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *Comptes. Rendus. Chim.* 18 (2015) 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.009>.
- [167] H. Bahloul, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux : application dans le domaine de la dépollution des eaux, These de Doctorat, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimî, (2023).
- [168] B. Hayoun, Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés, These de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, (2022).
- [169] A. Lahmar, Valorisation des bioadsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants présents dans les effluents aqueux, These de Doctorat, Université Badji Mokhtar, (2021).
- [170] J.M. Jabar, Y.A. Odusote, K.A. Alabi, I.B. Ahmed, Kinetics and mechanisms of congo-red dye removal from aqueous solution using activated Moringa oleifera seed

- coat as adsorbent, *Appl. Water. Sci.* 10 (2020) 136. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01221-3>.
- [171] A.I. Hussein, Z. Ab-Ghani, A.N. Che Mat, N.A. Ab Ghani, A. Husein, I. Ab Rahman, Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells, *Appl. Sci.* 10 (2020) 7170. <https://doi.org/10.3390/app10207170>.
- [172] J. Saillard, É. Jacques, J. Urvois, C. Barré, É. Lalière, Caractérisation des matériaux explosifs par analyse thermique, *Actual. Chim.* (2009).
- [173] A.S. Kamba, M. Ismail, T.A.T Ibrahim, Z. Zakaria, Synthesis and characterisation of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (anadara granosa), *J. Nanomater.* 2013 (2013) 398357. <https://doi.org/10.1155/2013/398357>.
- [174] H.K. Kiranda, R. Mahmud, D. Abubakar, Z. Zakaria, Fabrication, Characterization and Cytotoxicity of Spherical-Shaped Conjugated Gold-Cockle Shell Derived Calcium Carbonate Nanoparticles for Biomedical Applications, *Nanoscale. Res. Lett.* 13 (2018) 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2411-3>.
- [175] M. Benkartoussa, S. Arris, Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant, Thèse de Doctorat, Université Constantine 3, (2021).
- [176] H. Aydın, Y. Bulut, Ç. Yerlikaya, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *J. Environ. Manage.* 87 (2008) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.005>.
- [177] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.016>.
- [178] W. Xiao, Z.N. Garba, S. Sun, I. Lawan, L. Wang, M. Lin, Z. Yuan, Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye, *J. Clean. Prod.* 253 (2020) 119989. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119989>.
- [179] M.A. Bajaber, M.N. Anjum, M. Ibrahim, T. Farooq, M.N. Ahmad, Z. Abideen, Synthesis and Characterization of Hydroxyethyl Cellulose Grafted with Copolymer of Polyaniline and Polypyrrole Biocomposite for Adsorption of Dyes, *Molecules.* 27 (2022) 8238. <https://doi.org/10.3390/molecules27238238>.
- [180] R.A. Azeez, F.K.I. Al-Zuhairi, Biosorption of dye by immobilized yeast cells on the surface of magnetic nanoparticles, *Alex. Eng. J.* 61 (2022) 5213–5222. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.10.044>.
- [181] C. Nayak, B. Babu, V. Manoj, C.V. Raghunath, M.L.D. Bhatlu, P. Pandey, Optimization of process parameters by RSM-BBD for the removal of titan yellow dye from aqueous solution by acid-treated *Phyllanthus acidus* leaves, *Biomass. Convers. Biorefinery.* 2023. 14 (2024) 23125-23141. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04474-5>.
- [182] K. Bellir, M. Bencheikh Lehocine, Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales, Thèse de Doctorat, Université Constantine 3, (2013).
- [183] J.N. Wekoye, W.C. Wanyonyi, P.T. Wangila, M.K. Tonui, Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder, *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 2 (2020) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.01.004>.
- [184] M.M. Felista, W.C. Wanyonyi, G. Ongera, Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies, *Sci. Afr.* 7 (2020) e00283. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00283>.

- [185] E. Kavci, J. Erkmen, M.S. Bingöl, Removal of methylene blue dye from aqueous solution using citric acid modified apricot stone, *Chem. Eng. Commun.* 210 (2023) 165–180. <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.2009812>.
- [186] M.A. Akl, A.A. Serage, Chitosan impregnated sugarcane bagasse biochar for removal of anionic dyes from wastewater, *Sci. Rep.* 14 (2024) 27097. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-77708-9>.
- [187] M.G. El-Desouky, M.A. El-Bindary, A.A. El-Bindary, Effective adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solution, *Vietnam. J. Chem.* 59 (2021) 341–361. <https://doi.org/10.1002/vjch.202000184>.
- [188] D. Balarak, M. Zafariyan, C.A. Igwegbe, K.K. Onyechi, J.O. Ighalo, Adsorption of Acid Blue 92 Dye from Aqueous Solutions by Single-Walled Carbon Nanotubes: Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *Environ. Process.* 8 (2021) 869–888. <https://doi.org/10.1007/s40710-021-00505-3>.
- [189] H. Al-Zoubi, M. Zubair, M.S. Manzar, A.A. Manda, N.I. Blaisi, A. Qureshi, A. Matani, Comparative Adsorption of Anionic Dyes (Eriochrome Black T and Congo Red) onto Jojoba Residues: Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Arab. J. Sci. Eng.* 45 (2020);:7275–7287. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04418-5>.
- [190] Z. Baouch, B. Kamel Ismet, B. Bouras, Adsorption of Different Dyes from Aqueous Solutions Using Organo-clay Composites, *Phys. Chem. Res.* 8 (2020) 767–787. <https://doi.org/10.22036/pcr.2020.234691.1787>.
- [191] M.A. El-Bendary, E.A. Ewais, S.M. Ezzat, M.A. Al-Zalama, Process optimization of the bio-decolorization of textile dyes by spore-bound laccase of *Bacillus amyloliquefaciens*, *Microbiology.* 13 (2019): 23-33
- [192] H.T. Hii, Adsorption Isotherm And Kinetic Models For Removal Of Methyl Orange And Remazol Brilliant Blue R By Coconut Shell Activated Carbon, *Trop. Aquat. Soil. Pollut.* 1 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.53623/tasp.v1i1.4>.
- [193] I.M. Rashid, S.D. Salman, A.K. Mohammed, Y.S. Mahdi, Green Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles for Adsorption of Dyes, *Sains. Malays.* 51 (2022) 533–546. <https://doi.org/10.17576/jsm-2022-5102-17>.
- [194] M.A. Darweesh, M.Y. Elgendy, M.I. Ayad, A.M. Ahmed, N.M.K. Elsayed, W.A. Hammad, Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon, *South. Afr. J. Chem. Eng.* 40 (2022) 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>.
- [195] V.S. Munagapati, J-C. Wen, C-L. Pan, Y. Gutha, J-H. Wen, G.M. Reddy, Adsorptive removal of anionic dye (Reactive Black 5) from aqueous solution using chemically modified banana peel powder: kinetic, isotherm, thermodynamic, and reusability studies, *Int. J. Phytoremediation.* 22 (2020) 267–278. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1658709>.
- [196] K. Sukla Baidya, U. Kumar, Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto chemically modified areca nut husk, *South. Afr. J. Chem. Eng.* 35 (2021) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.11.001>.
- [197] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- [198] K. Bellir, I.S. Bouziane, Z. Boutamine, M.B. Lehocine, A.H. Meniai, Sorption Study of a Basic Dye “Gentian Violet” from Aqueous Solutions Using Activated Bentonite, *Energy. Procedia.* 18 (2012) 924–933. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.107>.

- [199] Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi, S. Boujraf, H. Taouda, F. Zerrouq, Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite, *J. Assoc. Arab. Univ. Basic. Appl. Sci.* 23 (2017) 20–8. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.06.001>.
- [200] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>.
- [201] C.P. Bergmann, F.M. Machado, *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, Springer. International. Publishing. (2015) 1-105.
- [202] F. Ruscasso, B. Bezus, G. Garmendia, S. Vero, G. Curutchet, I. Cavello, S. Cavalitto, *Debaryomyces hansenii* F39A as biosorbent for textile dye removal, *Rev. Argent. Microbiol.* 53 (2021) 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ram.2020.10.004>.
- [203] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water. Resour. Ind.* 9 (2015) 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>.
- [204] M. Naushad, Z.A. AlOthman, M.D.R. Awual, M.M. Alam, G.E. Eldesoky, Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for the adsorption of Pb^{2+} and Hg^{2+} metal ions from aqueous medium using Ti(IV) iodovanadate cation exchanger, *Ionics.* 21(2015) 2237–2245. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1401-7>.
- [205] A. Berrazoum, R. Marouf, F. Ouadjenia, J. Schott, Bioadsorption of a reactive dye from aqueous solution by municipal solid waste, *Biotechnol. Rep.* 7 (2015) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.04.005>.
- [206] N. Sivarajasekar, R. Baskar, Adsorption of Basic Magenta II onto H₂SO₄ activated immature *Gossypium hirsutum* seeds: Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design, *Arab. J. Chem.* 12 (2019);:1322–1337. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.040>.
- [207] M. Zamouche, S. Arris, M. Bencheikh LeHocine, Removal of Rhodamine B from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 1523–1531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.144>.
- [208] K.G. Akpomie, J. Conradie, K.A. Adegoke, K.O. Oyedotun, O. Ighalo, J.F. Amaku, C. Olisah, A.O. Adeola, K.O. Iwuzor, Adsorption mechanism and modeling of radionuclides and heavy metals onto ZnO nanoparticles: a review, *Appl. Water. Sci.* 13 (2023) 20. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01827-9>.
- [209] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, M.A. Fulazzaky, Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, *J. Environ. Manage.* 218 (2018) 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.066>.
- [210] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *Comptes. Rendus. Chim.* 12 (2009) 762–771. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.11.008>.
- [211] H. Shamkhi, T. Hussein, Adsorption of Lead, Zinc, and Nickel Ions from Wastewater Using Coriander Seeds as an Adsorbent, *J. Ecol. Eng.* 23 (2022) 158–168. <https://doi.org/10.12911/22998993/143935>.
- [212] C. Djama, A. Bouguettoucha, D. Chebli, A. Amrane, H. Tahraoui, J. Zhang, L. Mouni, Experimental and Theoretical Study of Methylene Blue Adsorption on a New Raw Material, *Cynara scolymus*—A Statistical Physics Assessment, *Sustainability.* 15 (2023) 10364. <https://doi.org/10.3390/su151310364>.

- [213] A.A.H. Faisal, M.M. Ibreesam, N. Al-Ansari, L.A. Naji, M.U. Naushad, T. Ahamad, COMSOL multiphysics 3.5a package for simulating the cadmium transport in the sand bed-bentonite low permeable barrier, *J. King. Saud. Univ. Sci.* 32 (2020) 1944–1952. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.01.047>.
- [214] M. Paredes-Laverde, D.F. Montaña, R.A. Torres-Palma, Montmorillonite-Based Natural Adsorbent from Colombia for the Removal of Organic Pollutants from Water: Isotherms, Kinetics, Nature of Pollutants, and Matrix Effects, *Water*. 15 (2023) 1046. <https://doi.org/10.3390/w15061046>.
- [215] B. Jamoussi, R. Chakroun, C. Jablaoui, L. Rhazi, Efficiency of Acacia Gummifera powder as biosorbent for simultaneous decontamination of water polluted with metals, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 7459–7481. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.022>.
- [216] C.E. Enyoh, Q. Wang, P.E. Ovuoraye, Response surface methodology for modeling the adsorptive uptake of phenol from aqueous solution using adsorbent polyethylene terephthalate microplastics, *Chem. Eng. J. Adv.* 12 (2022) 100370. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100370>.
- [217] A. Karim, D. Hossain, I. Hossain, S.S. Dipti, A.K. Azad, Efficient and cost-effective adsorbent brick sand nanoparticles used for removal of heavy metals, *Water. Sci.* 38 (2024) 109–127. <https://doi.org/10.1080/23570008.2024.2307197>.
- [218] V.O. Shikuku, T. Mishra, Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms, *Appl. Water. Sci.* 11 (2021) 103. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>.
- [219] A.I. Osman, E.M.A. El-Monaem, A.M. Elgarahy, C.O. Aniagor, M. Hosny, M. Farghali, E. Rashad, M.I. Ejimofor, E.A. López-Maldonado, I. Ihara, P-S. Yap, D.W. Rooney, A.S. Eltaweil, Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: a review, *Environ. Chem. Lett.* 21 (2023) 2337–2398. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01603-4>.
- [220] A.K. Agarwal, M. Kadu, S. M, C. Pandhurnekar, P. C, D.I. Muthreja, Langmuir, Freundlich and BET Adsorption Isotherm Studies for Zinc ions onto coal fly ash, *Int. J. Appl. Innov. Eng. Manag.* 3 (2014) 64-71.
- [221] S. Cheikh, A. Imessaoudene, J-C. Bollinger, A. Hadadi, A. Manseri, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Amrane, M. Zamouche, A. El Jery, L. Mouni, Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the Combination of Adsorption–Photocatalysis Process Using Natural Hydroxyapatite and TiO₂, *Catalysts*. 13 (2023) 336. <https://doi.org/10.3390/catal13020336>.
- [222] T.B. da Costa, M.G.C. da Silva, M.G.A. Vieira, Crosslinked alginate/sericin particles for bioadsorption of ytterbium: Equilibrium, thermodynamic and regeneration studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 165 (2020) 1911–1923. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.072>.
- [223] A.N. Kani, E. Dovi, F.M. Mpatani, Z. Li, R. Han, L. Qu, Tiger nut residue as a renewable adsorbent for methylene blue removal from solution: adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, *Des. Water. Treat.* 191 (2020) 426–437. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25735>.
- [224] S. Sahu, S. Pahi, J.K. Sahu, U.K. Sahu, R.K. Patel, Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 22579–22592. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08561-2>.
- [225] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, D. Aht-Ong, Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic

- studies, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122221. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>.
- [226] M. Saeed, M. Munir, M. Nafees, S.S.A. Shah, H. Ullah, A. Waseem, Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 291 (2020) 109697. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109697>.
- [227] N.Y. Mezenner, Z. Bensaadi, H. Lagha, A. Bensmaili, Etude de L'adsorption d'une Mixture De Composés Biorecalcitrants en Milieu Aqueux, *LARHYSS*. (2012) 7-16
- [228] J. López-Cervantes, D.I. Sánchez-Machado, R.G. Sánchez-Duarte, M.A. Correa-Murrieta, Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 215–232. <https://doi.org/10.1177/0263617416688021>.
- [229] W-C. Tsai, M.D.G. De Luna, H.L.P. Bermillo-Arriegasdo, C.M. Futralan, J.I. Colades, M-W. Wan, Competitive Fixed-Bed Adsorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) from Aqueous Solution Using Chitosan-Coated Bentonite, *Int. J. Polym. Sci.* 2016 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/1608939>.
- [230] A.A. Adeyi, S.N.A.M. Jamil, L.C. Abdullah, T.S.Y. Choong, K.L. Lau, N.H. Alias, Simultaneous Adsorption of Malachite Green and Methylene Blue Dyes in a Fixed-Bed Column Using Poly(Acrylonitrile-Co-Acrylic Acid) Modified with Thiourea, *Molecules.* 25 (2020) 2650. <https://doi.org/10.3390/molecules25112650>.
- [231] D. Rocha P, S. Franca A, S. Oliveira L, Batch and Column Studies of Phenol Adsorption by an Activated Carbon Based on Acid Treatment of Corn Cobs, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2015) 459–464. <https://doi.org/10.7763/IJET.2015.V7.837>.
- [232] C .Alvares, La diffusion et l'effusion des gaz (Loi de Graham)", *Chimie , Bibliothèque virtuelle. La Belle époque revisitée.* (2018).
- [233] A.J. Shah, B. Soni, S.K. Karmee, Locally available agroresidues as potential sorbents: modelling, column studies and scale-up, *Bioresour. Bioprocess.* 8 (2021) 34. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00387-1>.
- [234] B.S. Chittoo, C. Sutherland, Column breakthrough studies for the removal and recovery of phosphate by lime-iron sludge: Modeling and optimization using artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system, *Chin. J. Chem. Eng.* 28 (2020) 1847–1859. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.02.022>.
- [235] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>.
- [236] R. Mazouz, N. Filali, Z. Hattab, K. Guerfi, Valorization of granulated slag of Arcelor-Mittal (Algeria) in cationic dye adsorption from aqueous solution: column studies, *J. Water. Reuse. Desalination.* 6 (2015) 204–213. <https://doi.org/10.2166/wrd.2015.049>.
- [237] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.001>.
- [238] S. Abbas, F. Kamar, Y. Hossien, Adsorption of methyl violet 2B dye from aqueous solutions onto waste of Banana peel using fixed-bed column, *Int. J. Civ. Eng. Technol.* 9 (2018) 2094–2109.
- [239] M. Jerold, D. Joseph, N. Patra, V. Sivasubramanian, Fixed-bed column studies for the removal of hazardous malachite green dye from aqueous solution using novel

- nano zerovalent iron algal biocomposite, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 1 (2016) 8. <https://doi.org/10.1007/s41204-016-0007-2>.
- [240] E.P. Raaj, K. Bhuvaneshwari, R. Lakshmiopathy, V.V. Devi, I.L.R. Rico, Garlic Peel Surface Modification and Fixed-Bed Column Investigations towards Crystal Violet Dye, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2022 (2022) 6904842. <https://doi.org/10.1155/2022/6904842>.
- [241] S.K. Singh, D. Katoria, D. Mehta, D. Sehgal, Fixed bed column study and adsorption modelling on the adsorption of malachite green dye from wastewater using acid activated sawdust, *Int. J. Adv. Res.* 3 (2015) 521–529.
- [242] I.J. r Idan, C.A. Luqman, S.N.A. Md- Jamil K.O. Maytham, S.Y.T. Choong, Fixed-bed system for adsorption of anionic acid dyes from binary solution onto quaternized kenaf core fiber, 12 (2017) 8870-8885.
- [243] A.A. Adeyi, S. Jamil, L.C. Abdullah, T.S.Y. Choong, K.L. Lau, N.H. Alias, Simultaneous Adsorption of Malachite Green and Methylene Blue Dyes in a Fixed-Bed Column Using Poly(Acrylonitrile-Co-Acrylic Acid) Modified with Thiourea, *Molecules.* 25 (2020) 2650. <https://doi.org/10.3390/molecules25112650>.
- [244] S. Chowdhury, P.D. Saha, Adsorption of malachite green from aqueous solution by naoh-modified rice husk: Fixed-bed column studies, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 32 (2013) 633–639. <https://doi.org/10.1002/ep.11674>.
- [245] Z. Saadi, R. Saadi, R. Fazaeli, Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina, *J. Nanostructure. Chem.* 3 (2013) 48. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-48>.
- [246] L. Khalfa, A. Sdiri, M. Bagane, M.L. Cervera, A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *J. Clean. Prod.* 278 (2021) 123935. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123935>.
- [247] P.D. Saha, S. Chakraborty, S. Chowdhury, Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder, *Colloids. Surf. B. Biointerfaces.* 92 (2012) 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.057>.
- [248] S. Banerjee, A. Debsarkar, D.R.S. Datta, Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption Using Rice Husk Ash-A Fixed Bed Column Study, *Int. J. Adv. Eng. Manag. Sci.* 3 (2017) 325–330. <https://doi.org/10.24001/ijaems.3.4.7>.
- [249] S. Aydın, H.M. Nur, A.M. Traore, E. Yıldırım, S. Emik, Fixed bed column adsorption of vanadium from water using amino-functional polymeric adsorbent, *Des. Water. Treat.* 209 (2021) 280–288. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26493>.
- [250] J-L. Gong, Y-L. Zhang, Y. Jiang, G-M. Zeng, Z-H. Cui, K. Liu, C-H. Deng, Q-Y. Niu, J-H. Deng, S-Y. Huan, Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>.

ANNEXE A

LES COURBES D'ETALONNAGE ET BALAYAGE SPECTRALE

1. les valeurs de traçage de courbe d'étalonnage des colorants :

Tableau A.1 : Données de courbe d'étalonnage du RD 81.

C (mg/L)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Abs	0.1572	0.2328	0.3044	0.3886	0.4618	0.5126	0.6143	0.6891	0.7556

Tableau A.2 : Données de courbe d'étalonnage du RT.

C (mg/L)	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Abs	0.031	0.0462	0.0594	0.0743	0.0935	0.1048	0.123	0.1381	0.1503

Tableau A.3 : Données de courbe d'étalonnage du VC-H3G.

C (mg/L)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Abs	0.057	0.1287	0.2041	0.2501	0.291	0.3612	0.432	0.484	0.5351	0.5913

2. Balayage spectrale

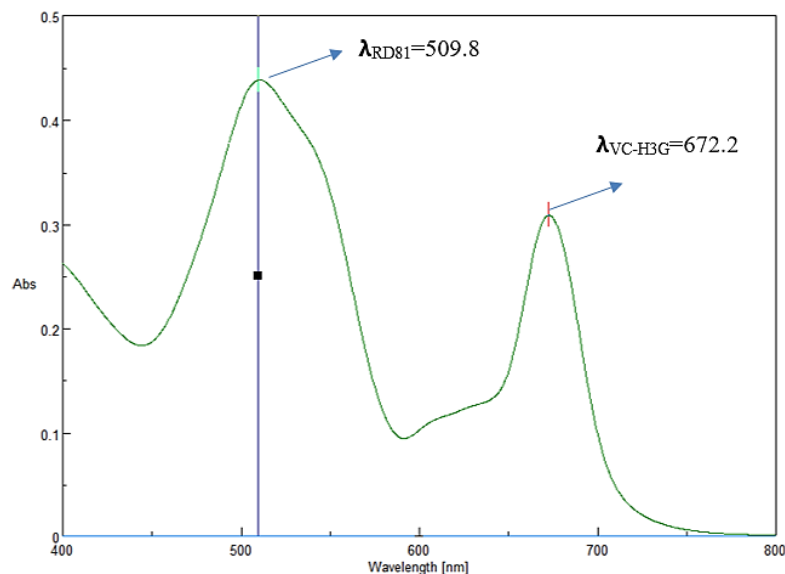


Figure A.1 : Balayage spectrale de mélange binaire (RD 81+ VC-H3G) equimassique (C=10 mg/L).

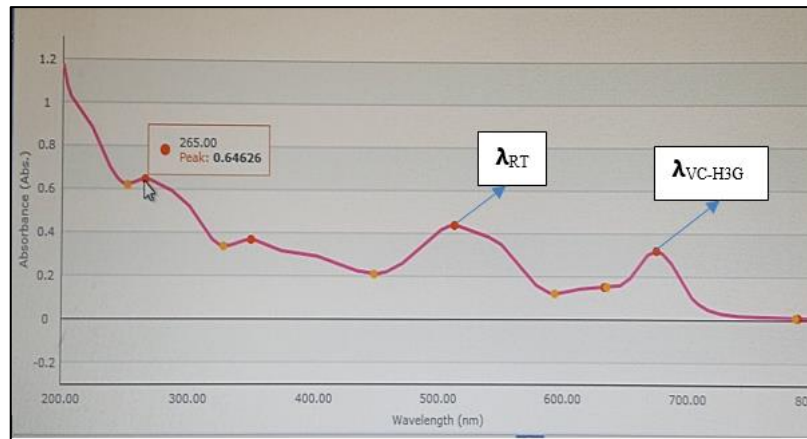


Figure A.2 : Balayage spectrale d'un mélange binaire du RT (10 mg/L) et du VC-H3G (10mg/L).

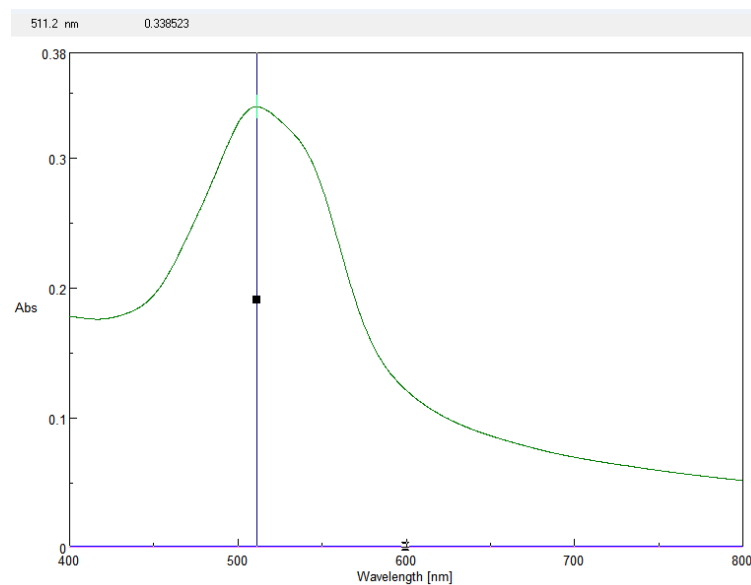
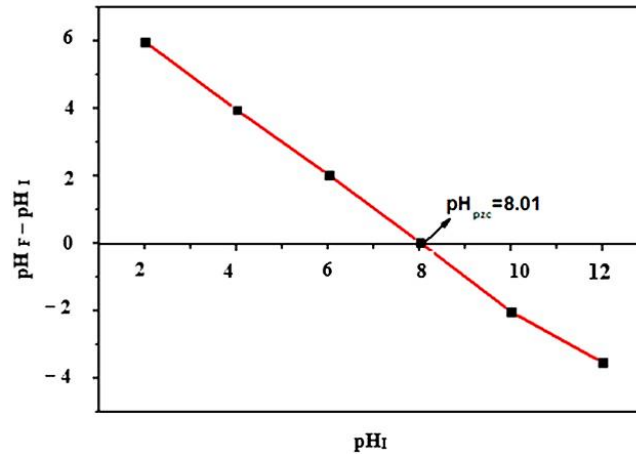


Figure A.3 : Balayage spectrale d'un mélange binaire RT (30 mg/L) + RD 81 (10 mg/L).

ANNEXE B

CARACTERISATIONS DU BIOADSORBANT AVEC LES
RESULTATS D'ADSORPTION DU RD 811. pH_{pzc} Figure B.1 : pH_{pzc} de coquillage de coque.

2. DRX

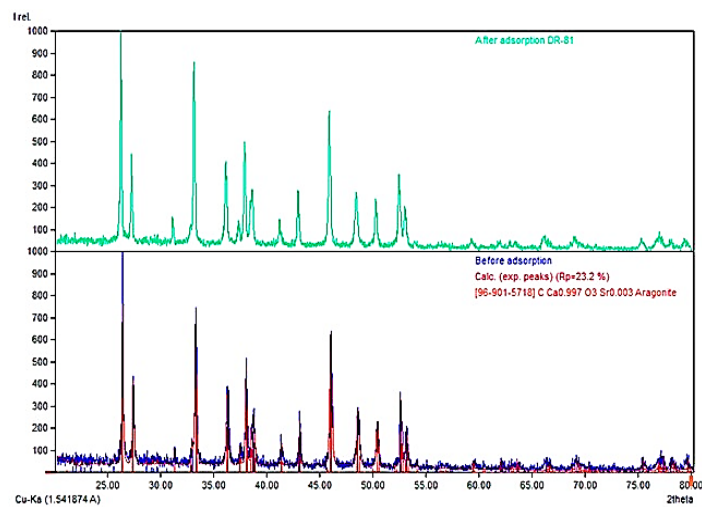


Figure B.2 : DRX de coquillage de coque avant et après adsorption du RD 81 (Traçage par logiciel match).

3. adsorption de colorant RD 81

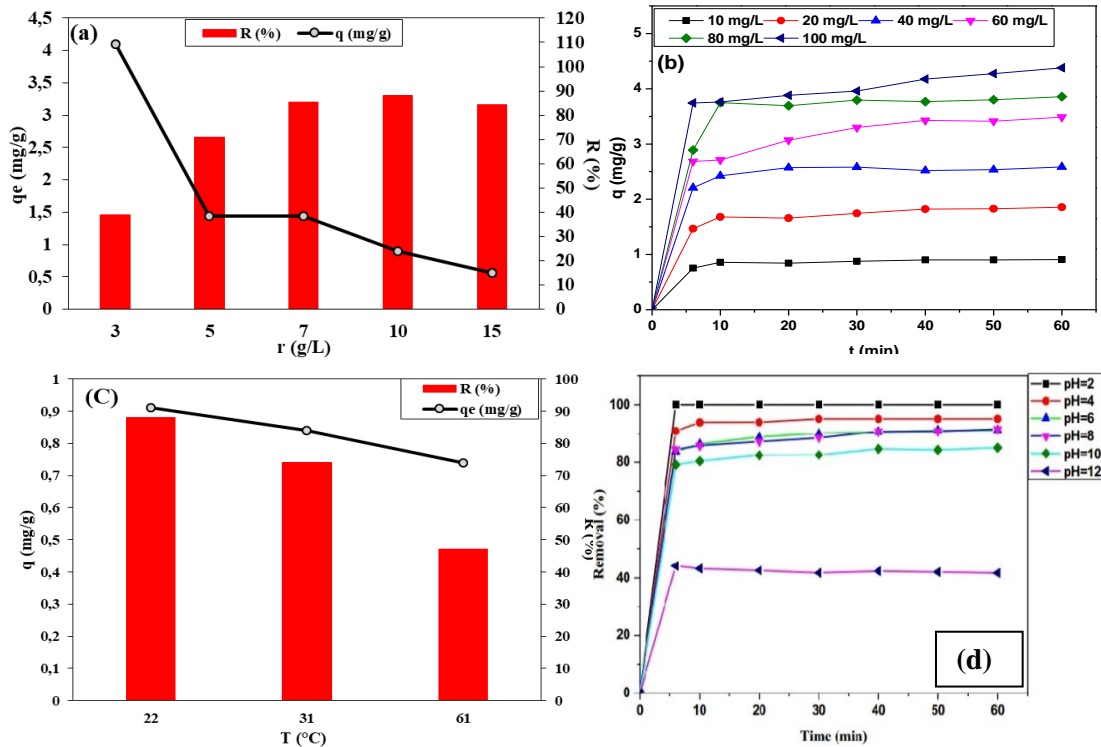


Figure B.3 : Autres Representation des resultats d’adsorption du RD 81 : effet (a) dose de bioadsorbant (b) concentration (c) temperature (d) pH, conditions intitale : $r=10$ g/L, $C_0=10$ mg/L, $T=22^\circ\text{C}$.

4. Modèles isotherme d’adsorption

Tableau B.1 : Modèles isothermes d’adsorption RD 81 (10-100 mg/L)

Modèle	Langmuir	Freundlich
Paramètres	$q_{\max} \text{ Cal} = 4.65 \text{ mg/g}$ $K_L(\text{L/mg}) = 0.146$ $R^2=0.982$	$K_f = 1.027 \text{ mg/g}$ $1/n = 0.364$ $R^2=0.941$

Tableau B.2 : Résultats de l’ANOVA de bioadsorption RD 81 (Minitab Version 16, Licence, payante)

Factor	DF	Sum of Squares	Mean Square	F-Value	p-Value
Regression	9	10,998.8	1222.09	131.22	0.000
Linear	3	9970.7	3323.55	356.87	0.000
C (mg/L)	1	1749.7	1749.66	187.87	0.000
m (g)	1	2257.6	2257.58	242.41	0.000
pH	1	5963.4	5963.41	640.33	0.000
Square	3	759.7	253.22	27.19	0.002
C (mg/L) * C (mg/L)	1	20.7	7.51	0.81	0.410
m (g) * m (g)	1	16.2	3.78	0.41	0.552
pH * pH	1	722.8	722.79	77.61	0.000
Interaction	3	268.5	89.49	9.61	0.016
C (mg/L) * m (g)	1	97.1	97.12	10.43	0.023
C (mg/L) * pH	1	148.1	148.11	15.90	0.010
m (g) * pH	1	23.2	23.23	2.49	0.175
Residual	5	46.6	9.31		
Lack of fit	3	46.6	15.52	3.77	0.217
Pure error	2	0.0	0.0		
Total	14	11,045.3			

$S = 3.05172$; $R^2 = 99.58\%$; R^2 (adj) = 98.82%; R^2 (pred) = 93.25%.

ANNEXE C

PROTOCOLES DE CARACTERISATIONS DANS LA PARTIE VALORISATION

1. Mode opératoire de détermination de l'humidité

- Prélever un échantillon ponctuel d'un tas de matière (matière première ou ajout) ou du doseur, et peser 100 grammes.
- Introduire l'échantillon dans une capsule en porcelaine et peser l'ensemble pour obtenir P_1 (poids de la capsule et son contenu).
- Placer la capsule dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures.
- Retirer la capsule et peser à nouveau pour obtenir P_2 (poids de la capsule et son contenu après séchage).

Calculer l'humidité selon la formule :

$$H (\%) = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

2. Mode opératoire pour détermination de la perte au feu

- Prendre un creuset en platine propre et sec.
- Peser le creuset vide et noter son poids P_0 .
- Préparation de l'échantillon :
- Peser $1 \pm 0,5$ g de matière et l'introduire dans le creuset.
- Noter le poids total (creuset + échantillon) : P_1 .
- Calcination :
- Placer le creuset dans un four à moufle à 975 ± 25 °C pendant 30 minutes.
- Refroidissement et pesée finale :
- Retirer le creuset, le laisser refroidir (dans un dessiccateur si nécessaire).
- Peser à nouveau et noter le poids P_2 .
- Calcul de la perte au feu :

La perte au feu (en %) est calculée selon la formule :

$$\text{Perte au Feu } (\%) = \frac{(P_1 - P_0)}{(P_1 - P_2)} \times 100$$

3. Mode opératoire pour détermination du titre chimique (% CaCO_3 , MgCO_3)

- Peser précisément 0,5 g de matière (farine crue ou matière première).
- Introduire l'échantillon dans un erlenmeyer.
- Attaque acide : Ajouter 20 ml de HCl (0,5 N) pour dissoudre les carbonates.
- Placer sur une plaque chauffante et porter à ébullition pour éliminer le CO_2 libéré.
- Retirer du chauffage et rincer les parois de l'erlenmeyer avec de l'eau distillée.
- Ajouter 3 à 4 gouttes de phénolphaléine (indicateur de pH).
- Titration : Titrer avec une solution de NaOH (0,25 N) jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistante (point équivalent) puis noter le volume de NaOH utilisé : V_1 (ml). Se référer à la courbe d'étalonnage préétablie pour convertir V_1 en % de carbonates.

4. ANALYSE CHIMIQUE DES MATIÈRES

4.1 DOSAGE DE LA SILICE (% SiO_2)

- Peser 1 gramme de matière.
- Introduire l'échantillon dans un bécher de 400 ml.
- Ajouter : 10 ml d'eau distillée + 10 ml d'acide perchlorique (HClO_4)
- Mélanger avec une baguette en verre jusqu'à l'obtention d'une coloration blanche des grains.
- Placer le bécher sur un bain de sable.
- Agiter de temps en temps pour assurer l'attaque complète des particules.
- Laisser sur le bain de sable jusqu'à obtention d'une pâte gélatineuse.
- Après la cessation des fumées blanchâtres, retirer du bain de sable et laisser refroidir.
- Ajouter : 25 ml d'eau distillée bouillante + 25 ml d'HCl à 50 %
- Filtrer la solution dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Laver le filtre à l'eau distillée bouillante jusqu'à disparition des chlorures (test au nitrate d'argent).
- Le filtrat est recueilli dans la fiole jaugée et servira pour le dosage des 4 oxydes par complexométrie.
- Placer le filtre et son contenu dans un creuset en platine préalablement taré (P_1).
- Introduire le creuset dans un four à moufle pendant 30 minutes à 1000 °C.
- Retirer le creuset, le laisser refroidir, puis peser (P_2) jusqu'à obtention d'une masse

Le pourcentage de SiO₂ totale est calculé selon la formule :

$$\text{SiO}_2(\%) = (P_2 - P_1) \times 100$$

4-2 Dosage de la magnésium (% MgO)

- Prélever 50 ml du filtrat obtenu après lavage de la silice (étape 12 du dosage SiO₂).
- Transvaser dans un bécher de 600 ml.
- Ajustement du pH et précipitation
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique (sans chauffage) et régler la vitesse.
- Ajouter goutte à goutte : NH₄OH pure, puis NH₄OH à 50 %, jusqu'à obtention d'une coloration jaune (pH ≈ 7, précipitation des sesquioxydes).
- Complexation et stabilisation
- Ajouter dans l'ordre : 30 ml de triéthanolamine (TEA) (pour masquer les interférences métalliques) + 10 ml de NH₄OH pour ajuster le pH à 10 ± 1.
- Titrage à l'EDTA
- Ajouter 3 à 4 gouttes d'indicateur MgO (mélange de pourpre de phthaléine, vert de naphthol et hélianthine).
- Titrer immédiatement avec une solution d'EDTA :
- Ajouter par petites fractions (3–4 gouttes à la fois).
- Noter le volume V₂ (ml) à la décoloration complète (point équivalent).
- Maintenir le pH entre 10 et 11 pendant le titrage.

La teneur en oxyde de magnésium est donnée par :

$$\text{MgO}(\%) = 2 \times V_{\text{EDTA}} \times T_{\text{EDTA/MgO}}$$

4.3 Dosage de l'oxyde de fer (% Fe₂O₃)

- Préparation de l'échantillon :
- Prélever 50 ml du filtrat issu du lavage de la silice (étape 12).
- Ajustement du pH :
- Placer le filtrat dans un bécher de 600 ml sur agitateur magnétique.
- Ajuster le pH à 3,6 en ajoutant :
- 3-4 gouttes de bleu de bromophénol (indicateur).
- NH₄OH à 50% goutte à goutte jusqu'à teinte bleue fugitive.
- Affiner avec NH₄OH à 20% jusqu'au virage bleu stable.
- Si dépassé, corriger avec 3-4 gouttes de HCl et réajuster.
- Complexation et titrage :

- Ajouter : 20 ml de HCl 0,1 N + 15 ml de solution tampon pH 1,5.
- 15-20 gouttes d'acide salicylique (coloration violette).
- Chauffer à 40-50°C (ne pas dépasser 50°C).
- Titrer rapidement avec EDTA jusqu'à décoloration. Noter le volume V (ml) utilisé.

La teneur en oxyde de l'oxyde de Fer est donnée par :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = 2 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA/Fe2O3}$$

4.4 DOSAGE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM (Al₂O₃) ET DE LA CHAUX (CaO)

4.4.1 Dosage de l'Al₂O₃

- Utiliser la solution ayant servi au dosage du Fe₂O₃.
- Porter à ébullition.
- Ajustement du pH et ajouts :
- Ajouter acétate d'ammonium jusqu'au virage bleu du bleu de bromophénol.
- Ajouter successivement :
- ml d'acide acétique.
- gouttes de complexonate de cuivre.
- 10 gouttes d'indicateur PAN (coloration rose-violet).
- Titrage :
- Maintenir une ébullition modérée.
- Titrer avec EDTA jusqu'au virage jaune paille persistant après 1 min d'ébullition.

La teneur en oxyde de l'oxyde d'aluminium est donnée par :

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 2 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA/Al_2O_3}$$

4.4.2 Dosage du CaO

- Prélever 50 ml du filtrat de lavage de la silice (étape 12).
- Placer dans un bécher de 600 ml sur agitateur magnétique.
- Ajustement du pH :
- Ajouter NH₄OH pure puis à 50% jusqu'à coloration jaune.
- Verser 20 ml de triéthanolamine (TEA).
- Ajuster le pH à 12,05 ± 0,5 avec 40 ml de NaOH 2N (vérifier au pH-mètre).
- Titrage : Ajouter 9-10 gouttes d'indicateur de CaO (coloration violette).
- Titrer avec EDTA jusqu'à l'obtention d'une teinte bleu clair persistante.
- Procéder par ajouts de 3-4 gouttes à la fois pour précision.

La teneur en oxyde de la chaux est donnée par :

$$\mathbf{CaO} (\%) = 2 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA/CaO}$$

ANNEXE D

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- 1. Laggoun, Z.,** Khalfaoui, A., Derbal, K., Abdessemed, A., Benalia, A., Policastro, G., , Fabbicino, M., & Pizzi, A. (2025). Evaluation of the Selectivity and Modelling of Breakthrough Curves in Fixed-Bed Bio-adsorption Studies to Remove DR 81 and CG-H3G Textile Dyes Using Cockle Shells. *Particle science and Technology*.
<https://doi.org/10.1080/02726351.2025.2502099>
- 2. Laggoun, Z.,** Khalfaoui, A., Derbal, K., Ghomrani, A. F., Benalia, A., & Pizzi, A. (2025). Experimental Study of Selective Batch Bio-Adsorption for the Removal of Dyes in Industrial Textile Effluents. *Journal of Renewable Materials*, 13(1).
<https://doi.org/10.32604/jrm.2024.056970>
- 3. Laggoun, Z.,** Khalfaoui, A., Benalia, A., Ghomrani, A. F., Bouchareb, R., Mahfouf, A., & Derbal, K. (2023). Application of response surface design for optimization of direct red dye biosorption onto cockleshells. *Applied Sciences*, 13(22), 12333.
<https://doi.org/10.3390/app132212333>
- 4.** Khalfaoui, A., Benalia, A., **Laggoun, Z.,** Bouchareb, R., Zaamta, I., Melloul, R., & Derbal, K. (2024). Effective synthesis and application of artichoke and orange peels-based bio-sorbents for Ketoprofen removal from wastewater: process optimization using Factorial methodology. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100197.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100197>



Nom et Prénom : Zakaria LAGGOUN

Titre : Etude Expérimentale de la Bio-Adsorption Sélective en Colonne (lit fixe) et en Batch pour L'élimination des Colorants Présent dans les Effluents Industriels, et Valorisation des Résidus du Procédé

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat Troisième cycle en Génie des Procédés, Option : Génie de L'Environnement.

RESUME

Cette thèse a pour objectif d'explorer l'utilisation d'un nouveau bio-adsorbant marin, à savoir les coquilles de coque, à l'état brut, dans le processus de bio-adsorption, pour dépolluer les rejets colorés et réduire au maximum la teneur en colorants présents dans les effluents industriels, comme le Rouge Direct 81 (RD 81), le Rouge Terasil (RT) et le Vert Cibacron H3G (VC-H3G).

Différentes caractérisations ont été appliquées pour évaluer les propriétés physico-chimiques (pH_{pzc} , taux d'humidité, taux de cendre, densité apparente, indice de gonflement) et morphologiques (FTIR, DRX, ATG-DSC, MEB-EDX, BET) du biomatériau (CC) avant et après bio-adsorption. La bio-adsorption des colorants en batch est efficace ($R \approx 100\%$) dans les conditions expérimentales suivantes : temps de contact = 60 min, dose = 10 g/L, $C_0 = 10$ mg/L, température = 22 °C, vitesse d'agitation = 300 rpm et pH très acide (pH = 2) pour les colorants RD 81, RT et VC-H3G. D'après l'étude cinétique, le modèle de pseudo-deuxième ordre est le modèle le plus couramment utilisé pour prédire la cinétique de bio-adsorption des colorants. De plus, l'étude de l'équilibre du processus de bio-adsorption à partir de différents isothermes montre que le modèle de Langmuir est le plus favorable pour prédire le processus de bio-adsorption. Dans la gamme de température étudiée, une étude thermodynamique sur les trois colorants a été effectuée pour évaluer le processus de bio-adsorption énergétiquement. L'analyse de la sélectivité des colorants au pH de 6,04, dans un système simple, démontre que le colorant VC-H3G est plus sélectif que RT et RD 81. En outre, le colorant VC-H3G présente une plus grande sélectivité sur le CC que le RT lors du contact [6–45 min] pour le système binaire (RT + VC-H3G). De plus, le VC-H3G présente une plus grande sélectivité que le RD 81 dans la plage [6–20 min]. L'optimisation et la modélisation du processus de bio-adsorption du colorant RD 81 par plan Box-Behnken ont été menées en fonction de trois paramètres : la concentration initiale, la dose de bio-adsorbant et le pH. L'application expérimentale a mis en évidence un taux d'élimination remarquable du RD 81 ($R = 93\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $C_0 = 10$ mg/L, $r = 10$ g/L et pH = 2. La sélectivité des colorants a été examinée en utilisant le plan Box-Behnken, modifiant la durée de contact, la quantité de bio-adsorbant et la variété de colorant. Les données suggèrent que le colorant RT ($R = 94,79\%$) présente une sélectivité supérieure à celle du RD 81 ($R = 90,39\%$) et du VC-H 3G ($R = 79,28\%$) dans les conditions optimales prédites suivantes : $t_{contact} = 60$ minutes, $m = 11,7$ g/L et $C_{omélange} = 10$ mg/L. L'application du support solide (CC) sur le rejet de textile de l'EATIT-Batna entraîne une diminution de la turbidité de 70 % pour un rapport solide-liquide égal à 20 g/L.

Les essais de procédé de bio-adsorption sélective en colonne à lit fixe d'un mélange binaire (RD 81 + VC-H3G) ont été réalisés sous l'effet des paramètres suivants : hauteur du lit, débit d'alimentation et concentration initiale des colorants dans le mélange binaire. L'étude cinétique montre que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson sont capables de prédire la cinétique de bio-adsorption du mélange binaire (RD 81 + VC-H3G). Aussi, le modèle de BDST est capable de prédire l'effet de la hauteur du lit. La comparaison entre la bio-adsorption en continu dans le système mono-soluté (simple) et le système multi-soluté (binaire) indique que le colorant VC-H3G a été adsorbé plus efficacement dans le système simple que dans le système binaire. Cependant, il y a un faible accroissement de la capacité d'adsorption du colorant RD 81 dans le système binaire par rapport au système simple.

Les résultats des tests de valorisation des résidus de bio-adsorption dynamique indiquent qu'il est possible d'utiliser ces résidus comme matière principale pour la production de clinker (ciment brut)

Mots clés : Bio-adsorption; colorants; sélectivité; Batch, Colonne ; Méthodologie des surfaces de réponses (MSR); Valorisation.

Directrice de thèse : Amel KHALFAOUI, Université Salah Boubnider Constantine 3

Année Universitaire : 2024/2025